

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 13 JUIN 1905,

PRÉSIDENTE DE M. TROOST.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du fluor sur les composés oxygénés de l'azote.*
Note de MM. HENRI MOISSAN et PAUL LEBEAU.

L'un de nous a démontré antérieurement que chaque bulle de fluor, qui arrive au contact d'acide azotique ordinaire, fournit une décomposition accompagnée d'une flamme et que le fluor gazeux, mis en présence des vapeurs d'acide azotique, produit une violente détonation ⁽¹⁾.

L'intensité de cette réaction nous a amenés à reprendre l'étude méthodique de l'action du fluor sur les composés oxygénés de l'azote. Après un certain nombre d'expériences préliminaires, nous avons reconnu que ces réactions étaient très complexes et qu'il fallait tout d'abord étudier l'action du fluor sur le peroxyde d'azote. En effet, ce dernier corps se produit dans un grand nombre de transformations des composés oxygénés de l'azote et son intervention peut fournir des réactions secondaires qui compliquent notablement cette étude.

Action du fluor sur le peroxyde d'azote. — Pour réaliser cette étude nous nous sommes servis d'une chambre à réaction en verre dans laquelle on peut faire arriver les deux gaz par des tubes de platine bien calibrés. Ces derniers entrent, à frottement doux, dans des tubes de verre placés verticalement à la partie supérieure de notre appareil, de telle sorte que l'on puisse fermer la portion supérieure de l'espace annulaire au moyen d'une goutte de paraffine qui ne tarde pas à se solidifier. La gaine gazeuse, très

(1) MOISSAN, *Nouvelles recherches sur le fluor* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIV, 1891, p. 224).

mince, qui reste entre les deux tubes empêche le fluor d'enflammer la paraffine et fournit une fermeture suffisamment étanche. Ce dispositif a, du reste, été déjà employé par M. Berthelot dans son appareil à ozone ⁽¹⁾.

Notre appareil de verre, lavé au préalable par un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique, puis séché avec le plus grand soin, était rempli de vapeurs nitreuses bien sèches. On fait arriver ensuite un courant de gaz fluor exempt d'acide fluorhydrique et l'on reconnaît bientôt qu'il ne se produit aucune combinaison. Nous avons varié les conditions de l'expérience et nous n'avons jamais obtenu, à la sortie de l'appareil, qu'un mélange des deux gaz dans lequel prédominait tantôt le fluor, tantôt le peroxyde d'azote.

D'autre part, nous avons liquéfié du fluor sur du peroxyde d'azote solide, puis nous avons laissé l'appareil en verre qui contenait le mélange revenir lentement à la température ordinaire. Pendant ce réchauffement, le fluor s'est dégagé tout d'abord, puis le peroxyde d'azote s'est liquéfié, a repris l'état gazeux et s'est dégagé ensuite en conservant toutes ses propriétés.

Nous avons varié la forme de cette expérience et les résultats ont toujours été concordants. Le fluor n'a pas d'action sur le peroxyde d'azote à la température ordinaire.

Action du fluor sur l'oxyde azoteux. — Lorsque, dans une éprouvette contenant du fluor, sur la cuve à mercure, on fait arriver de l'oxyde azoteux, il ne se produit aucune réaction soit à la lumière diffuse, soit à la lumière solaire. L'expérience peut être continuée pendant 48 heures; le résultat est le même. Si l'on agite ensuite le mélange gazeux avec du mercure, tout le fluor est absorbé et le volume d'oxyde azoteux, introduit dans l'expérience, se retrouve avec toutes ses propriétés. L'analyse eudiométrique a démontré que sa composition n'avait pas varié.

Action de la chaleur sur le mélange de fluor et d'oxyde azoteux. — Nous avons utilisé, dans cette étude, la chambre à réaction en verre dont nous avons parlé précédemment, et, pour élever la température du mélange gazeux, nous avons placé une spirale de platine devant l'ouverture du tube abducteur qui amenait le fluor. Cette spirale de platine pouvait être portée à une température plus ou moins élevée, mesurée à l'avance au moyen d'un courant électrique d'intensité déterminée. Aussitôt que la

(1) BERTHELOT, *Formation thermique de l'ozone* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. X, 1877, p. 162).

température du platine atteint 400° , le fluor attaque ce métal et donne du fluorure de platine, mais sans qu'il y ait combinaison de l'oxyde azoteux et du fluor. De même le mélange gazeux d'oxyde azoteux et de fluor, chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe en verre de Bohême, nous a fourni du fluorure de silicium et de l'oxygène sans que le volume d'oxyde azoteux ait été modifié.

Action de l'étincelle d'induction sur un mélange de fluor et d'oxyde azoteux. — Dans un tube de verre, dont la paroi donne passage à deux fils de platine, nous avons introduit 9^{cm^3} , 4 d'oxyde azoteux et 10^{cm^3} , 1 de fluor. On a fait jaillir ensuite l'étincelle et, tout d'abord, nous avons constaté, autour des fils de platine, d'abondantes fumées blanches, puis, peu à peu, le gaz a pris la couleur des vapeurs nitreuses. Sous la double action du fluor et des vapeurs nitreuses, en présence de l'étincelle d'induction, le mercure s'attaque rapidement et sa surface se recouvre d'un enduit blanc. Grâce à l'élévation de température, le verre est, de même, légèrement attaqué. Après avoir fait passer l'étincelle d'une façon intermittente pendant 15 minutes, nous avons procédé à l'analyse du gaz. Après agitation avec le mercure, il est resté 11^{cm^3} , 9. Une goutte d'eau, introduite dans le mélange, s'est recouverte d'un léger voile de silice en même temps que le volume est ramené à 11^{cm^3} , 8. Enfin, après le traitement par le pyrogallate de potassium, il ne nous est resté que 5^{cm^3} , 91 d'un mélange gazeux d'azote et d'oxyde azoteux. Sous l'action de l'étincelle d'induction, le fluor réagit sur l'oxyde azoteux et il se produit une réaction complexe; les composés formés sont fixés par le mercure et nous n'avons obtenu aucun composé fluoré de l'azote.

Action du fluor sur l'oxyde azotique. — Si, dans une éprouvette remplie d'oxyde azotique sur la cuve à mercure, nous faisons arriver, lentement, du gaz fluor, ce dernier entre en combinaison avec production d'une flamme de couleur jaune pâle. Les produits de la réaction sont aussitôt absorbés par le mercure et l'on observe une forte contraction.

Action du fluor sur l'oxyde azotique en excès. — Pour réaliser cette expérience, nous avons employé la chambre à réaction en verre, décrite précédemment, que nous avons fait suivre de deux petits condensateurs disposés dans des vases de Dewar et d'un tube horizontal à ampoules de verre séparées par des étranglements. Les différents raccords de cet appareil, tout en verre, étaient formés par des tubes à frottement doux, dont l'espace annulaire était fermé par de la paraffine, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment.

L'appareil étant rempli d'oxyde azotique absolument sec, nous faisons

arriver le courant de fluor pur par le petit tube abducteur en platine. Il se produit une combinaison immédiate rendue manifeste par l'apparition d'une petite flamme peu visible à l'extrémité du tube de platine. Des vapeurs lourdes se produisent qui se condensent en un enduit blanchâtre sur la paroi de verre, et l'atmosphère de la chambre à réaction se colore en rouge orangé par suite de la formation de vapeurs de peroxyde d'azote. Dans les tubes à condensation refroidis à -80° , il se dépose un corps solide de couleur bleue et, à l'extrémité de la série d'ampoules, il se dégage un gaz produisant au contact de l'air des vapeurs rutilantes. On maintient l'arrivée de l'oxyde azotique et du fluor et, après une heure de marche, on termine l'expérience. On scelle les diverses ampoules et on les remplace par un nouveau tube, en même temps que l'on sort les récipients des mélanges réfrigérants contenus dans les tubes de Dewar. Les corps solides, condensés à -80° , reprennent l'état gazeux, emplissent les nouvelles ampoules qui, finalement, sont scellées par un trait de chalumeau. Les produits gazeux des deux séries d'ampoules, ainsi que le gaz de la chambre à réaction, sont analysés.

Les parties les plus volatiles, recueillies pendant l'expérience, ne renfermaient aucun composé fluoré, mais un mélange d'azote et d'oxyde azotique, ce dernier ayant échappé à la réaction. Les proportions relatives des deux gaz ne présentaient aucune constance. Les ampoules provenant de la volatilisation du corps bleu condensé à -80° possédaient la coloration des vapeurs nitreuses. L'analyse nous a démontré que ce produit était formé d'un mélange de peroxyde d'azote et d'oxyde azotique dans lequel dominait ce dernier gaz. Le gaz de la chambre à réaction contenait un mélange de peroxyde d'azote, d'oxyde azotique et d'azote. Enfin, le produit solide condensé dans la chambre à réaction renferme du fluor, du platine et des composés nitreux. Il n'est pas homogène et varie d'une expérience à l'autre, il se décompose au contact de l'eau en donnant l'odeur pénétrante de l'ozone.

Le fluor, réagissant sur un excès d'oxyde azotique, ne fournit donc pas de composé fluoré volatil. La chaleur, dégagée dans la réaction, décompose l'oxyde azotique en azote et oxygène et ce dernier gaz, réagissant sur l'excès d'oxyde azotique, produit du peroxyde d'azote.

Action de l'oxyde azotique sur le fluor en excès. — Nous avons utilisé le même dispositif, en ayant soin d'emplir tout d'abord l'appareil de verre bien sec de gaz fluor. L'oxyde azotique était amené par un tube abducteur en platine, très lentement, de façon à maintenir toujours un excès de fluor. La

combinaison se produit encore avec une flamme blafarde, mais on n'observe plus la production de vapeurs nitreuses. Pour éviter l'attaque des parois de verre de la chambre à réaction, on la refroidit au moyen d'oxygène liquide dont le point d'ébullition est inférieur au point de liquéfaction du fluor.

Dès le début de la réaction, il se condense, sur la paroi de verre, un corps solide blanc d'aspect neigeux, tandis qu'à l'extrémité de l'appareil il se dégage constamment du fluor. Lorsque la quantité du corps solide blanc paraît suffisante, on fait cesser l'arrivée des gaz et l'on refroidit les deux petits condensateurs à -80° , grâce à un mélange d'anhydride carbonique et d'acétone. On enlève ensuite l'oxygène liquide qui entoure la chambre à réaction, puis on laisse la température de cette dernière s'élever lentement.

Le corps solide blanc, qui s'est produit dans cette réaction, ne tarde pas à se transformer en un liquide incolore qui se vaporise facilement. En même temps, on voit se condenser, dans le tube refroidi à -80° , un autre liquide incolore, tandis qu'il se dégage à l'extrémité du tube à ampoules un gaz possédant les propriétés actives du fluor. On scelle les ampoules pour recueillir une partie de ce gaz. Enfin, le composé liquide à -80° est volatilisé, à son tour, puis recueilli dans une nouvelle série d'ampoules qui permettent de procéder à l'étude de ses propriétés. Ce composé gazeux renferme de l'azote, du fluor et de l'oxygène.

Nous reviendrons prochainement sur l'étude de ses propriétés.

ASTRONOMIE. — *Les ombres mouvantes de l'éclipse totale de Soleil*
du 12 mai 1706. Note de M. G. RAYET.

L'éclipse totale de Soleil du 29-30 août prochain donne une sorte d'actualité aux descriptions anciennes des phénomènes accessoires qui accompagnent la totalité. A ce point de vue je voudrais signaler aux astronomes la Note suivante relative aux ombres mouvantes de l'éclipse totale du 12 mai 1706 :

« J'étais à Narbonne le 12 mai 1706, jour de l'éclipse de Soleil qui y fut totale. Je n'étais âgé que de neuf ans, mais mon père, qui était fort curieux de ces choses-là, me fit remarquer tout ce qui se passait. Ce qui m'est resté le plus présent à l'imagination ce fut un accident qui m'inspira beaucoup de crainte. Un peu avant que le Soleil ne commençât à se dégager, m'étant tourné du côté du Nord, je vis la face d'une maison, éloignée de nous d'environ 20 pas, agitée, en apparence, comme l'est la surface d'une large rivière lorsqu'un grand vent y souffle dans la direction opposée à son cours. La crainte que cette maison ne tombât me fit écrier. Mon père me rassura en me faisant

observer de grandes ondulations d'ombre et de lumière pasle, qui se peignoient sur le mur, et y produisoient cette apparence d'agitation. Ces ondulations, autant que je peux m'en souvenir, avoient une direction oblique faisant avec l'horizon un angle obtus, du côté du couchant.

» C'est ce que j'ai l'honneur de certifier à la réquisition du très célèbre astronome M. Delisle. A Paris, ce 18 août 1765.

» DE JOLY,

» Adjoint-conseiller de M. le duc d'Orléans. »

La description que M. de Joly donne du phénomène des ombres mouvantes est vraiment remarquable; elle est écrite sur un papier tout jauni que j'ai trouvé intercalé dans le volume de Delisle intitulé : *Mémoires pour servir à l'histoire et aux progrès de l'Astronomie, de la Géographie et de la Physique* (Petersbourg, 1738), et au milieu des pages qui se rapportent aux expériences de diffraction derrière les corps opaques, longuement poursuivies, en 1717, par le célèbre géographe dans son logement de la rue Taranne.

L'exemplaire de ce volume, qui m'appartient depuis longtemps, est précisément celui que Delisle conservait dans sa propre bibliothèque; il porte en effet des annotations écrites de sa main, ou de celles de son secrétaire, ainsi que cela résulte d'une comparaison des écritures avec les manuscrits de Delisle qui sont conservés à l'Observatoire de Paris.

La Note de M. de Joly serait-elle l'ancienne observation des ombres mobiles qu'Arago (*Notice sur les éclipses*, p. 231) disait avoir trouvée dans les anciennes collections académiques et qui, suivant lui, constituait le seul document sur ces ombres antérieur aux observations de 1842?

De M. de Joly je ne sais qu'une chose c'est qu'il habitait rue Laharpe et était relativement voisin de Delisle.

M. BIGOURDAN fait hommage à l'Académie d'une Brochure sur *Les Éclipses de Soleil*.

M. BERTIN fait hommage à l'Académie d'une Note *Sur la position du centre de résistance latérale*.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1^o *Dix années d'observations météorologiques, à Sèvres (Seine-et-Oise), de 1892 à 1901*, par G. EIFFEL.

2^o *Études pratiques de Météorologie et observations comparées des stations de Beaulieu, Sèvres et Vacquey pour l'année 1903*.

3^o *Les observations courantes en Météorologie*, Conférence faite à la Société astronomique de France, par G. EIFFEL.

4^o *Système silurien du centre de la Bohême*, par JOACHIM BARRANDÉ, 1^{re} Partie : *Recherches paléontologiques*. Vol. IV : *Gastéropodes*, par le Dr JAROSLAV PERNER. Tome I^{er}.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une solution du problème de Monge relatif à l'équation $f(dx_1, dx_2, \dots, dx_n) = 0$ à coefficients variables*. Note de M. M. BOTTASSO, présentée par M. E. Picard.

1. Il s'agit de trouver, sans aucune quadrature, les fonctions x_1, x_2, \dots, x_{n+1} d'un paramètre qui satisfont à l'équation différentielle

$$(1) \quad f(x_1, \dots, x_{n+1}, q_2, \dots, q_{n+1}) = 0, \quad q_j = \frac{dx_j}{dx_1} \quad (j = 2, 3, \dots, n+1).$$

Monge (*Mém. de l'Acad.*, 1784) a donné la solution pour $n = 2$. M. J. Serret (*Journ. de Liouville*, 1848) a résolu le problème lorsque (1) se réduit à l'expression de l'élément linéaire de notre espace. De nouvelles et élégantes formules pour ce cas ont été données par M. Darboux (*Journ. de Liouville*, 1887), avec la méthode pour trouver la solution lorsque (1) se réduit à une relation à coefficients constants en q_2, \dots, q_{n+1} . Pour le cas le plus général on doit, tout récemment, à M. Zervos (*Comptes rendus du 10 avril 1905*) un système de $n+1$ équations (dont $n-2$ différentielles linéaires) nécessaires et suffisantes, auxquelles les fonctions x_1, \dots, x_{n+1} doivent satisfaire. M. Zervos est parti de l'intégrale complète $V = 0$ de l'équation aux dérivées partielles du premier ordre

$$(2) \quad F(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{n+1}, p_1, \dots, p_n) = 0, \quad p_i = \frac{\partial x_{n+1}}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

qu'on obtient, en éliminant les q_2, \dots, q_{n+1} entre (1) et les relations

$$-\frac{q_2 Q_3 + \dots + q_{n+1} Q_{n+1}}{p_1} = \frac{Q_2}{p_2} = \dots = \frac{Q_n}{p_n} = \frac{Q_{n+1}}{-1},$$

$$Q_j = \frac{\partial f}{\partial q_j} \quad (j = 2, 3, \dots, n+1).$$

C'est en m'inspirant de cette Note que j'ai obtenu ma méthode pour la résolution du problème *dans le cas général*.

2. J'ai d'abord montré que le problème (ainsi que pour $n = 2$) est équivalent à trouver, sans aucune quadrature, toutes les *lignes intégrales* (ou enveloppes de caractéristiques) de (2) avec l'équation $V = 0$.

Ensuite, d'une proposition générale que j'ai établie sur la théorie des enveloppes dans un hyperespace, j'ai déduit les théorèmes :

Pour qu'une suite Σ simplement infinie de caractéristiques de (2), admette une enveloppe, en dehors de l'intégrale singulière, il faut et suffit qu'une des conditions suivantes soit remplie :

I. *Que les équations*

$$(3) \quad V(x_1, \dots, x_{n+1}, a_1, \dots, a_n) = 0, \quad \sum_{i=1}^n \frac{\partial V}{\partial a_i} a'_i = 0,$$

$$(4) \quad \frac{\partial V}{\partial a_i} b_h + \frac{\partial V}{\partial a_h} = 0, \quad b'_h + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\partial V}{\partial a_h} : \frac{\partial V}{\partial a_i} \right) a'_i = 0, \quad (h = 2, 3, \dots, n-1)$$

soient à la fois vérifiées pour les valeurs $a_i(t)$ et $b_h(t)$, définissant Σ , pourvu que ces valeurs ne vérifient pas identiquement, quel que soit t , toutes les n équations de la première colonne (1).

II. *Que Σ appartienne à une intégrale générale, sans appartenir à aucune intégrale complète de (2).*

III. *Que Σ appartienne à $n - 1$ intégrales générales $\Pi_s (s = 0, 1, \dots, n-2)$, chacune obtenue par l'élimination des a_i entre les équations*

$$V = 0, \quad \varphi_s(a_1, \dots, a_n) = 0, \quad \frac{D(V, \varphi_s)}{D(a_1, a_h)} = 0 \quad (h = 2, 3, \dots, n);$$

où les $\varphi_s = 0$ sont, dans l'espace a_1, \dots, a_n , $n - 1$ hypersurfaces qui se raccordent tout le long de la ligne image des valeurs a_i définissant Σ , et pas ailleurs.

(1) L'ensemble de ces formules (3) et (4), duquel on va déduire le résultat, n'est autre, au fond, que celui de M. Zervos.

3. Si les $\varphi_s = 0$ vérifient cette dernière condition pour une suite Γ_1 de valeurs des a_i , simplement infinie, et si, pour simplifier, l'on suppose qu'elles ne soient à la fois satisfaites que pour une autre suite simple Γ_2 , suivant laquelle $\varphi_0 = 0$ et $\varphi_1 = 0$, par exemple, ne sont pas raccordées; j'ai montré qu'on trouvera les expressions $x_i(a_i)$ des coordonnées d'une courbe intégrale de (2), en résolvant, par rapport aux x_i , après l'élimination des a_2, \dots, a_n , les équations

$$V = 0, \quad \varphi_s = 0 \quad (s = 0, 1, \dots, n-2); \quad \frac{D(V, \varphi_0)}{D(a_1, a_h)} = 0, \quad (h = 2, 3, \dots, n);$$

$$D \left[\frac{D(V, \varphi_0)}{D(a_1, a_2)}, \dots, \frac{D(V, \varphi_0)}{D(a_1, a_n)}, \varphi_0 + \lambda \varphi_1 \right] \frac{1}{D(a_1, \dots, a_{n-1}, a_n)} = 0,$$

et posant enfin dans les expressions trouvées $\lambda = 0$. Lorsque Γ_2 n'existe pas, on peut poser $\lambda = 0$, avant toute résolution.

4. D'après les théorèmes II et III, la résolution du problème proposé s'obtiendra en cherchant l'enveloppe d'une suite Σ de caractéristiques, simplement infinie et arbitraire, qui appartient à une intégrale générale quelconque Π_0 du type indiqué. Pour le n° 3 cette résolution se ramène à trouver $n-2$ fonctions $\varphi_m(a_1, \dots, a_n)$ ($m = 1, 2, \dots, n-2$) telles que les hypersurfaces $\varphi_s = 0$ ($s = 0, 1, \dots, n-2$) soient raccordées tout le long d'une suite simplement infinie Γ_1 arbitraire (parmi celles qui vérifient l'équation donnée, quelconque, $\varphi_0 = 0$), et ne soient pas à la fois vérifiées, en dehors de Γ_1 , que pour une autre suite simplement infinie Γ_2 , suivant laquelle deux, parmi ces $\varphi_s = 0$, ne se raccordent pas.

5. Pour indiquer une marche générale dans la résolution de cette dernière question, je suppose la suite Γ_1 donnée comme l'ensemble de toutes les valeurs vérifiant à la fois les $n-1$ relations indépendantes

$$\varphi_0(a_1, \dots, a_n) = 0, \quad \chi_r(a_1, \dots, a_n) = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, n-2).$$

De plus, pour simplifier, j'admettrai (ce sera, du reste, le cas général) qu'il existe dans Γ_1 un groupe a_1^0, \dots, a_n^0 pour lequel on ait

$$\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a_j} \right)_0 \neq 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n-1).$$

On pourra alors trouver une des fonctions φ_m comme le premier membre de l'équation que l'on obtient en éliminant a_1, \dots, a_{n-1} , entre les équations

tions

$$\varphi_0(a_1, \dots, a_n) = \varphi_0(\xi_{k1}, \dots, \xi_{kn}), \quad \chi_r(a_1, \dots, a_n) = \chi_r(\xi_{k1}, \dots, \xi_{kn})$$

$$(r = 1, 2, \dots, n-2),$$

ayant posé

$$\xi_{kn} = a_n^0, \quad \xi_{kn-1} = \sum_{h=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a_h} \right)_0 \frac{\alpha_r^k - \alpha_{0r}^k}{k \alpha_{0r}^{k-1}} + a_{n-1}^0, \quad \xi_{kr} = \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial a_{n-1}} \right)_0 \frac{\alpha_{0r}^k - \alpha_r^k}{k \alpha_{0r}^{k-1}} + a_r^0$$

$$(r = 1, 2, \dots, n-2),$$

où les α_{0r} sont des constantes différentes de zéro, k un entier positif, et les a_i^0 (avec la restriction posée ci-dessus) vérifient les équations

$$\varphi_0(a_1^0, \dots, a_n^0) = 0, \quad \chi_r(a_1^0, \dots, a_n^0) = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, n-2).$$

Il suffira, en général, de prendre $k = 1, 2, \dots, n-2$ pour obtenir les $\varphi_m = 0$, vérifiant, avec la $\varphi_0 = 0$, toutes les conditions.

Les $\varphi_0(a_1, \dots, a_n)$, $\chi_r(a_1, \dots, a_n)$ sont essentiellement les $n-1$ fonctions arbitraires qui entrent (ainsi qu'il était nécessaire) dans la résolution que nous venons d'indiquer pour le problème proposé.

ELECTRICITÉ. — *La mesure de la capacité des longs câbles sous-marins.*
Note de M. DEVAUX-CHARBONNEL, présentée par M. H. Becquerel.

J'ai eu l'occasion, depuis quelques mois, d'expérimenter une nouvelle méthode pour mesurer la capacité des câbles sous-marins. Cette méthode paraît susceptible de donner des résultats plus précis que celles qui sont généralement employées. Elle consiste essentiellement à charger en même temps que le câble un condensateur placé en cascade et de capacité connue. La capacité du câble se déduit de la charge prise par le condensateur. Le dispositif expérimental est fort simple et les calculs n'offrent aucune difficulté.

Soient respectivement C et X les capacités du condensateur et du câble, E le potentiel de la pile d'essai, V celui de l'armature commune, on a, en exprimant que les charges prises sont égales,

$$(A) \quad C(E - V) = XV.$$

Si l'on sépare le condensateur et qu'on mette à la terre la face qui était au potentiel

V, il prendra un complément de charge

$$Q_1 = CV,$$

qu'on mesurera sans difficulté avec un galvanomètre balistique.

Avec la pile seule, le condensateur prend une charge

$$Q_2 = CE$$

qu'on mesure de la même façon, et la capacité X du câble est finalement donnée par la formule

$$X = C \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1}.$$

La méthode est fort commode, les nombres obtenus dans différentes séries de mesures concordent bien entre eux, ce qui garantit l'exactitude des résultats. Pour le câble récemment posé de Brest à Dakar, on a toujours obtenu, malgré la différence des conditions expérimentales, des valeurs comprises entre 1085,8 et 1087,4 microfarads.

Cette précision paraît due à deux causes : la rapidité de la charge et l'élimination des phénomènes parasites tels que les courants telluriques et les charges résiduelles du diélectrique.

On sait, en effet, que la durée de la charge d'un câble est fonction de sa *constante de temps* (produit de la capacité par la résistance). Cette constante est de 6 à 8 secondes pour les grands câbles. Si le câble est mis en relation directe avec une pile, le calcul montre que le temps de charge est égal à 3 fois la constante de temps; il dure donc près d'une demi-minute. Ce temps est réduit au quart, quand on place, comme dans le cas présent, un condensateur en cascade devant le câble. Il en résulte que la mesure est beaucoup moins troublée par les quelques pertes qui peuvent provenir, soit de l'imperfection de l'installation, soit de légers défauts d'isolement du câble lui-même.

Quant aux courants telluriques et aux charges résiduelles, ces divers phénomènes ont pour effet d'ajouter une charge positive ou négative à celle du câble. L'équation (A) doit donc être complétée par un terme ϵ qui s'introduit dans le deuxième membre. Le potentiel V de l'armature interne sera différent suivant qu'on emploiera le pôle positif ou le pôle négatif de la pile, et l'on aura les deux relations

$$C(E - V_p) = XV_p + \epsilon,$$

$$C(E - V_n) = XV_n - \epsilon,$$

qui, ajoutées, conduiront aux mêmes calculs que la relation (A).

Il suffira, en somme, de prendre pour Q, la moyenne des nombres obtenus en positif et en négatif.

On pourra aussi opérer d'une façon un peu différente et plus commode pour estimer l'importance du terme ϵ et suivre sa variation. Il suffira de faire une mesure de Q,

d'abord sans la pile, puis avec la pile et d'ajouter algébriquement les deux résultats, le premier étant dû aux phénomènes parasites seuls, le second étant la somme de ces phénomènes et de la charge régulière par la pile.

Tout ceci suppose, il est vrai, la constance de la valeur ϵ pendant les quelques secondes que durent les mesures; mais cette hypothèse a été reconnue généralement exacte, si l'on prend soin d'opérer les différentes charges pendant des temps égaux.

La méthode est encore bonne dans des cas où celles qui sont actuellement connues seraient inapplicables. Ainsi, il a été possible de mesurer très exactement la capacité d'un câble reliant la France à l'Amérique du Nord malgré la présence d'un grave défaut d'isolement. En effet, l'application préalable d'une forte pile positive avait développé, comme il arrive toujours en pareille circonstance, une polarisation assez forte au point défectueux; cette polarisation joue un rôle analogue à celui d'une charge résiduelle, et l'on retombe dans le cas général. Ce fait est d'une grande importance. Il permet de déterminer le point de rupture d'un câble, dans le cas où le conducteur est en mauvaise communication électrique avec l'eau de la mer, circonstance dans laquelle les méthodes fondées sur la mesure de la résistance du cuivre ne donnent que des résultats incertains.

La précision des résultats obtenus a permis de reconnaître que la capacité des câbles posés est supérieure de 3 à 4 pour 100 à celle qui a été mesurée en usine. Ce phénomène, qui avait déjà été pressenti, paraît nettement établi, et semble dû à une diminution d'épaisseur du diélectrique causée par les énormes pressions auxquelles il est soumis au fond des mers.

La méthode se prête commodément à une vérification de la théorie mathématique, car elle permet de mesurer à différentes époques le potentiel à l'origine du câble et de le comparer avec le nombre donné par le calcul. J'ai pu ainsi constater que la valeur calculée est un peu plus grande. Il est probable que la résistance intérieure de la pile et la pénétration de la charge dans le diélectrique, dont on ne tient pas compte, sont la cause de cette divergence.

Enfin j'ai remarqué que l'influence des courants telluriques est généralement négligeable, alors même que l'observation directe montre qu'ils sont importants et rapidement variables. Ceci semble prouver que les variations du potentiel sont lentes et peu considérables sur la plus grande partie du câble qui se trouve immergé dans les grandes profondeurs et que, par conséquent, ces variations sont surtout locales et superficielles.

THERMOÉLECTRICITÉ. — *Pouvoir thermoélectrique et effet Thomson.*

Note de M. PONSOT, présentée par M. Lippmann.

Lorsque deux sections d'un fil métallique sont maintenues à des températures différentes θ et θ_0 , $\theta > \theta_0$, et qu'on fait passer un courant électrique dans ce fil, on peut mettre en évidence l'effet Thomson. Nous ignorons la nature des phénomènes produisant cet effet, mais nous savons que cet effet est proportionnel à l'intensité du courant et qu'il change de signe par un renversement du courant. Nous admettons que les phénomènes qui se produisent sont réversibles dans les conditions de réversibilité du courant électrique.

On peut comparer ces phénomènes réversibles se produisant dans un fil entre des sections θ , $\theta + d\theta$, $\theta + 2d\theta$, . . ., par le passage de 1 coulomb à ceux dont seraient le siège des machines de Carnot identiques fonctionnant entre les mêmes températures et utilisant, par suite, la chute d'une quantité constante, s , d'entropie. Le rendement de toutes ces machines étant indépendant de leur nature, les phénomènes accompagnant le passage de 1 coulomb entre deux sections de température θ et θ_0 transforment en énergie électrique une quantité de chaleur $s(\theta - \theta_0)$ ou réciproquement, ε étant le potentiel de l'énergie électrique, $\frac{d\varepsilon}{d\theta}$, positif ou négatif, est une constante caractéristique de chaque conducteur, c'est le coefficient de l'effet Thomson dans ce conducteur.

Les soudures d'un élément thermoélectrique formé de deux métaux A et B étant à des températures θ et θ_0 , q étant la chaleur absorbée à la soudure chaude θ , q_0 celle rendue à la soudure froide θ_0 , quand l'élément fonctionne en abandonnant de l'énergie dans un circuit extérieur, le courant allant dans A de la soudure θ_0 à la soudure θ , j'ai pu établir ⁽¹⁾ l'expression de la force électromotrice e de cet élément en posant

$$\frac{d\varepsilon}{d\theta_A} - \frac{d\varepsilon}{d\theta_B} = B.$$

On en tire

$$(1) \quad \frac{de}{d\theta} = \frac{q}{\theta},$$

$$(2) \quad \frac{de}{d\theta_0} = -\frac{q_0}{\theta_0},$$

(¹) *Comptes rendus*, 27 octobre 1902.

et

$$(3) \quad \frac{q}{\theta} = C - B \log \theta,$$

$$(4) \quad \frac{q_0}{\theta_0} = C - B \log \theta_0.$$

Si l'on considère θ_0 aussi rapproché que possible du zéro absolu et θ croissant à partir de θ_0 , $\frac{de}{d\theta}$ est positif par définition, d'où (1) $\frac{q}{\theta}$ est positif; $\frac{de}{d\theta_0}$ négatif et $\frac{q_0}{\theta_0}$ positif.

Cela a une valeur finie; la relation (4) indique que $\frac{q_0}{\theta_0}$, positif, croît indéfiniment quand θ_0 tend vers zéro, cela exige que B soit positif.

$$\frac{dq}{d\theta} = C - B - B \log \theta; \quad \frac{d^2q}{d\theta^2} = -\frac{B}{\theta},$$

par conséquent, à une température θ telle que

$$\log \theta = \frac{C - B}{B},$$

q passe par un maximum. Il devient égal à zéro à une température θ_n (point neutre) telle que

$$\log \theta_n = \frac{C}{B},$$

puis devient négatif.

La force électromotrice $e = q + B(\theta - \theta_0) - q_0$ passe par un maximum quand $q = 0$ (1), et change de signe (point d'inversion correspondant à θ_0) quand les valeurs q et q_0 réunies atteignent la valeur $B(\theta - \theta_0)$.

Cela posé, considérons de gauche à droite une chaîne de métaux, à une température θ inférieure à celle du point neutre le plus bas d'un couple quelconque formé par deux métaux consécutifs, ces métaux étant disposés dans un ordre tel qu'un courant électrique absorbe de la chaleur en passant d'un métal à celui qui est à sa droite, q étant positif, B est également positif; or, $\frac{q}{\theta} = \frac{de}{d\theta}$ est ce qu'on a appelé le pouvoir thermoélectrique, à la température θ , d'un métal par rapport à celui qui est à sa droite; B est l'excès de la valeur du coefficient de l'effet Thomson dans un métal sur la valeur de ce coefficient dans le métal suivant; donc, avec la condition de température énoncée plus haut, le classement des métaux d'après la valeur décroissante du coefficient de l'effet Thomson est celui dans lequel le pouvoir thermoélectrique d'un métal par rapport au suivant est positif.

On pourrait ajouter que le pouvoir thermoélectrique d'un métal par

rapport à celui qui termine la liste et l'excès de son coefficient de Thomson sur celui de ce dernier vont constamment en décroissant d'un métal au suivant.

Rosing ⁽¹⁾ ayant déterminé expérimentalement le coefficient de l'effet Thomson, et considérant les résultats connus sur le pouvoir thermoélectrique de couples de métaux (Tables de Tait), a formulé une remarque presque identique à la loi énoncée ci-dessus en signalant des exceptions.

Si, d'ailleurs, on compare la liste des métaux établie par Mathiessen d'après leur pouvoir thermoélectrique rapporté au plomb à la liste des métaux donnée par M. Le Roux, d'après la grandeur du coefficient de Thomson, on ne trouve pas non plus entre elles une concordance absolue. Le raisonnement par lequel j'ai établi la loi précédente montre qu'elle n'est rigoureusement vraie que dans une condition bien définie de la température, condition qui n'est pas remplie dans les comparaisons précédentes.

MAGNÉTISME. — *La pyrrhotine, ferromagnétique dans le plan magnétique et paramagnétique perpendiculairement à ce plan.* Note de M. PIERRE WEISS, présentée par M. J. Violle.

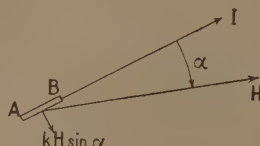
Les expériences déjà anciennes, au moyen desquelles la propriété du plan magnétique de la pyrrhotine a été établie, ont été faites dans des champs relativement faibles de quelques centaines d'unités. Elles consistaient dans la mesure du courant induit dans une bobine placée dans le champ d'un électro-aimant, lorsqu'on y introduit la pyrrhotine, le plan magnétique perpendiculaire au champ.

Reprise avec un champ de 10 000 gauss cette méthode a donné des résultats très irréguliers. J'ai trouvé ainsi une aimantation perpendiculaire au plan magnétique souvent très notable, allant de 9 à 16 pour 100 de l'aimantation parallèle au plan. Mais des causes d'erreur, telles que les défauts d'orientation, la présence possible d'impuretés magnétiques, l'influence difficile à analyser de la non-uniformité du champ, m'empêchèrent d'attribuer une portée décisive à ces expériences.

Une méthode meilleure s'est présentée d'elle-même lorsque j'ai employé la mesure du couple exercé sur la substance à la détermination de la composante de l'aimantation

(1) *Journal de Physique*, 1900, p. 55.

parallèle au champ. Supposons que la substance possède dans la direction perpendiculaire au plan magnétique une faible susceptibilité K . Soit AB le plan magnétique, vertical, de la substance suspendue à un fil de torsion dans le champ H , horizontal, d'un fort électro-aimant, faisant un angle α avec AB . Le couple exercé sur la substance sera



$H(I - KH \cos \alpha) \sin \alpha$, et, puisque K est petit, avec une approximation suffisante, si $\alpha = 10^\circ$, $\cos \alpha = 1$. Comme H et α sont connus, cette mesure donne $I - KH$, c'est-à-dire, si AB est aimanté à saturation, au lieu de l'intensité d'aimantation à saturation I_M , une aimantation apparente $I_M - KH$, d'autant plus petite que H est plus grand. Si K est constant, la saturation apparente décroît linéairement et la rapidité de sa décroissance donne la grandeur de K . Suivant que l'on trouve une saturation apparente constante ou décroissante, le plan magnétique sera, par conséquent, rigoureux ou non. Si la saturation n'est pas tout à fait atteinte, comme cela arrive pour les cristaux de pyrrhotine complexes dont deux des éléments au moins ne se présentent pas dans la direction de facile aimantation, on observe la différence entre l'accroissement de I et celui de KH . Cette différence peut être voisine de zéro et donner l'illusion d'une saturation apparente constante qui inviterait à conclure à $K = 0$. Il faut donc faire la correction des substances parasites dont la direction de facile aimantation n'est pas horizontale. Le Tableau suivant contient les résultats ainsi obtenus.

H.	Aimantation brute.	Saturation apparente de la matière simple.	Saturation corrigée de la susceptibilité normale $K = 314 \times 10^{-6}$.
1992 gauss	53,95 C.G.S.	45,9 C.G.S.	46,5 C.G.S.
4000	55,00	45,6	46,85
7310	55,42	44,94	47,22
10275	54,51	43,7	46,9
11140	54,32	43,6	47,1

On y voit comment les saturations apparentes sont régulièrement décroissantes et comment elles sont rendues constantes, au degré de précision des expériences, dans la dernière colonne, par l'addition de $314 \times 10^{-6} H$. Nous devons donc admettre que la susceptibilité normale au plan est 314×10^{-6} . En la ramenant à l'unité de masse par division par la densité du fer dans la pyrrhotine, qui est 1,79, on obtient

$$\chi = 0,000175.$$

Ce nombre multiplié par 56 donne la susceptibilité atomique $\chi_a = 0,0098$.

Pour neuf composés ferreux et ferriques, χ_a est compris entre 0,0127 et

0,0151 (¹). La même quantité, déduite par la loi des variations thermiques du paramagnétisme de Curie, de ses observations sur le fer et la magnétite au-dessus de la température de perte du ferromagnétisme, est

$$\chi a = 0,0074 \text{ } (^2).$$

La susceptibilité atomique du fer dans la pyrrhotine, mesurée perpendiculairement au plan magnétique, est donc très voisine de la susceptibilité atomique du fer dans les corps paramagnétiques.

Il convient de lever une objection. Cette susceptibilité n'a été reconnue que grâce à son anisotropie. Une susceptibilité paramagnétique isotrope eût passé inaperçue et doit être recherchée.

Les objections qui rendent suspecte la méthode d'induction pour l'expérience de zéro ci-dessus décrite ne s'appliquent pas à l'expérience analogue pour la mesure de l'intensité d'aimantation à saturation dans le plan magnétique. J'ai trouvé, en unité arbitraire, pour la même substance :

H.	Aimantation brute.	Aimantation de la matière simple.
1450 gauss	44,75	38,4
2945	45,72	38,4
5125	46,78	38,4
5970	47,15	38,5
6980	47,46	38,4

La saturation est donc bien constante, il n'y a plus de susceptibilité paramagnétique superposée aux phénomènes déjà aperçus. Si l'on ne craignait d'attribuer une trop grande importance à la coïncidence numérique des susceptibilités paramagnétiques, reposant sur l'étude, assez exacte il est vrai, d'une seule substance, la dernière colonne de ce Tableau suffirait à montrer que la saturation exclut le paramagnétisme et que, par suite, ces phénomènes dépendent de la même cause profonde.

(¹) Du Bois, *Rapports du Congrès international de Physique*, t. II, 1900, p. 496.

(²) Du Bois, *loc. cit.*, p. 494.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le poids atomique véritable de l'azote.*

Note de M. G.-D. HINRICHS.

Les *Comptes rendus* de 1904 contiennent d'importantes déterminations de M. Ph.-A. Guye ⁽¹⁾ sur le poids de l'azote gazeux; les valeurs obtenues s'approchent de 14,00, l'oxygène étant posé 16. Ces valeurs sont incompatibles avec la valeur 14,044 introduite par Stas, laquelle a servi pour la réduction de presque toutes les analyses depuis 40 années. De plus, Stas ⁽²⁾ a accentué l'exactitude de cette valeur et donné une expression numérique de l'impossibilité de la valeur 14,00 : « La valeur de 14,040 est donc possible, puisqu'elle a en sa faveur trois chances sur dix; mais la valeur de 14,030 est déjà extrêmement improbable, et les autres peuvent être considérés comme matériellement impossibles ».

Dans une série de Notes j'ai traité ce sujet [voir les *Comptes rendus* (t. CXV, 1892; t. CXVI, CXVII, 1893; t. CXVIII, 1894, et t. CXXX, CXXXI, 1900)]. Dans l'Ouvrage *The true atomic weights* (Saint-Louis, 1894, 256 pages in-8°), la question a été traitée à fond. Les conclusions de cet Ouvrage ont été présentées par feu Schützenberger dans une conférence à la Sorbonne, et cette conférence fait l'ouverture du nouveau Recueil de Friedel : *Les Actualités chimiques* (Paris, 1896, p. 4-17).

Qu'on veuille bien me permettre de renvoyer à ces publications françaises de mes démonstrations dont j'ai conclu que la réduction mathématique introduite par Stas était fautive et a dû lui donner des valeurs erronées pour tous les éléments qu'il a enchainés par sa méthode de calcul (voir notamment *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 695).

Tout mathématicien sait que l'enchaînement de valeurs expérimentales affectées d'erreurs constantes, différentes pour les différentes opérations chimiques, devra donner des résultats inexacts; mais il est regrettable que les chimistes n'aient point voulu comprendre ce fait. Plus on a répété les calculs d'après la méthode de Stas, plus on s'est obstiné sur les résultats naturellement presque identiques, qui sont devenus une sorte de dogme chimique pendant 40 années. La Chimie d'aujourd'hui n'est plus simplement une science expérimentale ou de laboratoire; dans le cas des

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1213, 1494; t. CXXXIX, 1904, p. 679.

(2) J.-S. STAS, *Œuvres complètes*, Bruxelles, t. I, 1894, p. 731. — *Nouvelles recherches* (*Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, t. XXXV, 1865, p. 289. Traduction allemande d'Aronstein, Leipzig, 1867, p. 322).

poids atomiques, le procédé de calcul est de même importance que le procédé expérimental.

Signalons un seul exemple, pris dans la refonte du calcul des poids atomiques de M. F.-W. Clarke ⁽¹⁾ : K 38,817; Cl 35,179; KCl 74,025. Ces valeurs se trouvent page 70 de l'ouvrage cité, comme résultat final des réductions mathématiques des plus complètes (ayant égard aux erreurs probables, etc.), mais considérant toutes les déterminations en bloc, enchaînées, comme le faisait Stas lui-même. Il va sans dire que ces résultats ou sont impossibles ou démontrent un changement du poids de la matière par l'acte même de la combinaison chimique; car la valeur trouvée pour KCl diffère de la somme de K et Cl, la dépassant de 0,029, soit $\frac{1}{1000}$ du poids atomique du chlore.

J'ai donc repris la question en 1901 dans mon Ouvrage *Les poids atomiques absolus* ⁽²⁾, dans lequel j'ai donné une exposition complète d'après les méthodes les plus directes; j'ai trouvé le poids atomique de l'azote 14 exactement pour O = 16. Je regrette sincèrement d'avoir répondu dans cet Ouvrage aux critiques de mes travaux antérieurs; j'omettrais toutes ces critiques dans une édition future.

Enfin, il n'est plus question de 14,01 ou de tout autre nombre voisin de 14,000; les déterminations récentes de M. Ph.-A. Guye, comme celles antérieures de M. Leduc et de lord Rayleigh (*Abs. at. weights*, p. 161-167), ne donnent aucun support à l'opinion qu'il y peut exister une fraction tangible (excédant 0,001) à ajouter ou bien à soustraire de la valeur 14 pour obtenir le poids atomique de l'azote, celui de l'oxygène étant posé 16 exactement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mode de formation d'acétol et d'acide pyruvique par oxydation directe de l'acétone*. Note de M. PASTUREAU, présentée par M. A. Haller.

En oxydant l'acétone au moyen de l'eau oxygénée concentrée, Wölfenstein a obtenu le superoxyde ($C^3H^6O^2$)¹.

Bayer et Villiger, dans des conditions un peu différentes, ont obtenu le superoxyde ($C^3H^6O^2$)².

Par oxydation de l'acétone au moyen de l'eau oxygénée, à 2 pour 100

(¹) *A recalculation of the atomic weights* [Smithsonian Institution, Washington, 1897 (370 pages in-8°)].

(²) *The absolute atomic weights* (Saint-Louis, 1901, 304 pages in-8°).

de H^2O^2 , j'ai obtenu, outre le superoxyde $(\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2)^2$, de l'acétol et de l'acide pyruvique.

Dans un matras de 250cm^3 , on mélange, en refroidissant, 50cm^3 d'acide sulfurique pur avec 100cm^3 d'eau oxygénée à 10^{vol} (H^2O^2 : 2 pour 100 en poids). Au mélange refroidi on ajoute 25cm^3 d'acétone.

Au bout de 3 à 5 minutes il se forme des cristaux de superoxyde-acétone que l'on sépare par filtration.

La liqueur filtrée, exactement neutralisée par le carbonate de soude, est partiellement distillée. L'acétone en excès passe d'abord entre 60° et 80° .

Par entraînement avec la vapeur d'eau, on recueille une liqueur aqueuse odorante, ne renfermant plus trace d'eau oxygénée et contenant de l'acétol.

Le liquide, privé d'acétone et d'acétol, est évaporé à sec au bain-marie. Le résidu est repris par l'alcool absolu bouillant. Par distillation de l'alcool, on recueille le pyruvate de sodium qui est purifié par cristallisation dans l'alcool.

100 parties d'acétone donnent : 21 parties de superoxyde $(\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2)^2$, 33 parties d'acétol $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{OH}$, 75 parties d'acide pyruvique $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO OH}$.

Remarque. — La réaction est la même si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide azotique, mais elle est beaucoup moins rapide.

Superoxyde. — Les cristaux recueillis, lavés à l'eau distillée, séchés dans le vide, sont purifiés par sublimation à 70° .

J'ai constamment trouvé, pour des cristaux provenant de préparations différentes, $131^\circ,5$ comme point de fusion (tube capillaire fermé); Baeyer et Williger ont indiqué $132^\circ-133^\circ$.

Outre les réactions signalées par les auteurs, j'ai remarqué que, par hydrogénation à froid, au moyen du mélange, limaille de zinc, limaille de fer, en présence de soude, le superoxyde se transforme en acétone.

L'acide sulfurique au dixième, en tube scellé, à 100° , le transforme quantitativement en acétone.

Par bromuration directe, en tube scellé, à 100° , on obtient un mélange d'acétone tétrabromée et d'acétone pentabromée.

Acétol. — L'acétol a été isolé de la liqueur obtenue comme il est dit plus haut, au moyen de la phénylhydrazine.

Ce corps a été caractérisé par les réactions suivantes :

L'osazone obtenue fond à $145^\circ-148^\circ$. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration vert olive, qui passe au bleu et au violet. Ce sont là les caractères de l'osazone du méthylglyoxal.

Mais le corps qui a donné cette osazone n'est pas le méthylglyoxal; c'est bien l'acétol, car le liquide entraîné par la vapeur d'eau est sans action sur la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Il réduit énergiquement à froid la liqueur cupro-alkaline ainsi que l'azotate d'argent ammoniacal; il donne immédiatement à froid un précipité d'iodoforme quand on le traite

par la soude et une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Ce sont les réactions propres à l'acétol.

Acide pyruvique. — L'acide pyruvique a été isolé en décomposant par l'acide sulfurique son sel de sodium en solution aqueuse et épuisant à l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient un liquide à odeur acétique, qui se transforme facilement en acide lactique par hydrogénation à l'aide du zinc et de l'acide chlorhydrique.

Le pyruvate de sodium en solution aqueuse fait double décomposition avec l'azotate d'argent. Le sel d'argent, insoluble dans l'eau, a donné à l'analyse :

Ag..... 55,7 pour 100 Théorie pour $C^3H^3O^3Ag$ 55,3

Ce sel d'argent, soluble dans l'ammoniaque, est facilement réductible sous l'action de la chaleur.

Le pyruvate de sodium en solution alcaline, traité par l'iode, donne à froid un précipité d'iodoforme.

En étudiant l'action de l'eau oxygénée en solution acide sur d'autres acétones, en particulier sur la diéthylcétone, la méthylpropylcétone, la méthylphénylcétone, j'ai toujours observé la formation de superoxydes-acétones, d'alcools cétoniques et d'acides cétoniques. Je poursuis l'étude de cette réaction.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du sodium sur les éthers des acides monobasiques à fonction simple de la série grasse.* Note de MM. **BOUVEAULT** et **R. LOCQUIN**, présentée par M. A. Haller.

Il n'existe guère en Chimie organique de matières premières plus abordables que les éthers des acides gras; l'action du sodium sur l'acétate d'éthyle ayant donné naissance à l'acétylacétate d'éthyle, composé d'un extrême intérêt, il était naturel de chercher à généraliser la réaction qui l'avait produit. Les tentatives faites dans ce sens n'ont donné jusqu'ici que des résultats très médiocres, qu'on peut résumer en ces quelques lignes. Tandis que l'acétate d'éthyle se condense presque intégralement au contact du sodium à la température du bain-marie, le propionate exige une température plus élevée et ne fournit le propionylpropionate d'éthyle qu'avec un mauvais rendement. Quant au butyrate d'éthyle et aux éthers des acides plus compliqués, ils réagissent à froid et avec une grande énergie sur le sodium, en dissolvant plus d'un atome par molécule, mais en donnant naissance à des produits sans point d'ébullition fixe et qui n'ont pu être déterminés.

Récemment l'un de nous, en collaboration avec M. Blanc (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1676), montrait que le sodium réagit sur ces éthers, en présence d'alcool absolu, en les transformant en alcools primaires. D'autre part, si l'on projette le sodium dans une solution d'un éthersel $R - COOC^2H^5$ dans l'oxyde d'éthyle humide, on obtient encore l'alcool $R - CH^2OH$, mais accompagné d'une notable quantité de glycol biseccon-daire symétrique $R - CH(OH) - CH(OH) - R$ (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXI, p. 669).

Le sodium réagissant sur les éthers en présence d'alcool ou d'eau d'une manière extrêmement nette et sans donner lieu à aucune formation de gou-drons, il semblait vraisemblable que la réaction du sodium et de l'éther *seuls* devait aussi être nette et que les mauvais résultats obtenus par nos devanciers devaient tenir aux conditions défectueuses dans lesquelles ils avaient opéré.

Nous avons fait porter nos premières recherches sur les butyrate et caproate d'éthyle; ces produits réagissant sur le sodium avec un vif échauffement, nous les avons dilués avec de l'oxyde d'éthyle ou du benzène parfaitement purs et secs, nous avons refroidi la solution avec de la glace et nous y avons ajouté le sodium en fil. La réaction n'est pas immédiate; le métal se recouvre peu à peu d'un enduit blanc, qui se fendille au bout de quelques heures; il se dépose alors une poudre blanche au fond du vase en même temps que la réaction s'accélère et devient tumultueuse, si l'on a mis en réaction plus de 20% de substance.

On évite cet inconvénient en mettant le sodium en fil (2^{at}) en suspension dans le dissolvant et ajoutant par dixièmes 1^{mol} de butyrate ou de caproate. On attend, avant d'introduire le second dixième, que la réaction se soit déclarée; on place alors le ballon dans la glace, puis on introduit un dixième de molécule toutes les heures. Au bout de la journée, l'introduction est terminée, mais la réaction est encore incom-plète; on retire alors le ballon de la glace et on l'abandonne à la température am-biante jusqu'à ce que tout le sodium soit transformé en une poudre blanche ou d'un jaune clair, ce qui a lieu le lendemain dans le cas du butyrate, au bout de 2 ou 3 jours dans celui du caproate.

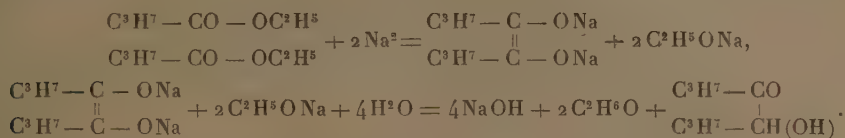
Nous avons constaté par de nombreuses expériences que 1^{mol} d'éther parfaitement pur et sec transforme en dérivé sodé pulvérulent très exactement 2^{at} de sodium.

Si l'on verse sur de la glace la bouillie cristalline ainsi obtenue, on obtient une so-lution aqueuse alcaline et une couche éthérée colorée en jaune verdâtre. Cette der-nière est décantée, lavée à l'eau et rectifiée dans le vide, après distillation de l'éther au bain-marie.

Dans le cas du butyrate d'éthyle, on obtient, avec un rendement d'en-viron 80 pour 100, un liquide presque incolore, bouillant à 95° sous 20^{mm}, $d_0^4 = 0,9367$, dont la composition répond à la formule C^4H^8O de l'aldéhyde

butylique. Ce composé est identique à la *butyroïne* $C^8H^{10}O^2$ obtenue par H. Klinger et L. Schmitz (*D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1272) dans le traitement par la potasse alcoolique du produit de l'action du sodium sur le chlorure de butyryle.

La formation de la *butyroïne* s'explique sans peine au moyen des deux équations



Les seuls produits secondaires de la réaction sont un peu de dibutyryle et une petite quantité d'un liquide bouillant à 155°-157° sous 12^{mm}, $d_4^{20} = 0,9398$, provenant de la condensation de 2^{mol} de *butyroïne* avec perte de 1^{mol} d'eau.

Le dibutyryle est dû à l'oxydation de la *butyroïne* par l'air en présence des liqueurs alcalines; il a pu en être extrait au moyen de la distillation fractionnée et a été caractérisé par sa dioxime qui fond à 182°-183° en se sublimant. Le caproate d'éthyle s'est comporté comme son homologue inférieur; il a formé par l'action de sodium, comme produit principal, un liquide bouillant à 142° sous 16^{mm}, de formule $C^{12}H^{24}O^2$, que nous avons nommé par analogie *caproïne*, comme produits secondaires le dicaproyle qui bout à 120° sous 10^{mm} et dont la dioxime fond à 181° et un corps provenant de la condensation avec déshydratation de 2^{mol} de *caproïne*. Ce produit bout à 215°-220° sous 10^{mm}; nous l'appellerons provisoirement *dicaproïne*.

Nos expériences nous permettent d'affirmer que ce mode d'action du sodium sur les éthers est tout à fait général et permettra d'obtenir sans peine les glycols α -bisecondaires et les α -dicétones symétriques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques oxydes d'éthylène aromatiques monosubstitués*. Note de MM. FOURNEAU et TIFFENEAU, présentée par M. A. Haller.

Les oxydes d'éthylène 1.2 monosubstitués ne peuvent être obtenus aisément qu'à partir des dérivés éthyléniques correspondants.

On les prépare en soumettant les dérivés éthyléniques en présence

d'éther aqueux à l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure en proportions calculées ⁽¹⁾ exactement d'après la formule



La liqueur étherée est filtrée, lavée à l'eau iodurée, séchée au sulfate de soude, puis agitée pendant un jour ou deux avec de la potasse caustique pulvérisée. On filtre, on évapore l'éther et l'on rectifie dans le vide.

Nous avons ainsi préparé avec des rendements atteignant jusqu'à 50 pour 100 de la théorie les oxydes correspondants aux dérivés éthyléniques monosubstitués suivants : styrolène, allylbenzène et estragol. Avec le phénylpropylène, qui est un carbure éthylénique disubstitué symétrique, les rendements sont beaucoup moins bons; il y a régénération d'une grande partie du carbure.

Oxyde de styrolène ⁽²⁾ : $C^6H^5 - CH \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} CH^2$. — Cet oxyde est un liquide aroma-

tique bouillant vers 84°-88° sous 14^{mm}-15^{mm} et vers 188°-192° à la pression ordinaire. Sa densité à 0° est de 1,067; à 24° sa densité est d'environ 1,045.

Distillé lentement à la pression ordinaire même avec un ballon à long col, il ne subit pas, comme l'oxyde de méthoéthénylbenzène, son homologue disubstitué dissymétriquement déjà étudié par l'un de nous ⁽³⁾, la transformation isomérique en aldéhyde phénylacétique; toutefois cette isomérisation a lieu assez facilement en présence de métaux catalyseurs ⁽⁴⁾ vers 200°. Le bisulfite de soude, l'acide sulfureux, l'azotate d'argent et l'oxyde de mercure sont sans action sur cet oxyde; il en est de même de l'acide sulfurique au cinquième, même à l'ébullition.

Oxyde d'allylbenzène : $C^6H^5 - CH^2 - CH \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} CH^2$. — Cet oxyde bout vers 94°-98° sous 15^{mm}.

⁽¹⁾ S'il y a excès de HgO, il se forme un peu d'aldéhyde qui souille l'oxyde d'éthylène et peut fausser, comme cela nous est arrivé au début, les observations ultérieures.

⁽²⁾ Le composé bouillant à 260° sous 50^{mm} et décrit par Zincke (*Liebigs Annalen*, t. CCXVI, p. 298), comme répondant à l'une des deux formules $C^6H^5 - CH \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} CH^2$

ou $C^{16}H^{16}O^2$, est évidemment un dimère $C^{16}H^{16}O^2$.

⁽³⁾ TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. CXL, p. 1458.

⁽⁴⁾ Nous avons observé que l'oxyde $(C^2H^3)(CH^3)C \begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} CH^2$, qui est un oxyde disubstitué dissymétrique, peut également être distillé à la pression ordinaire sans décomposition; il bout à 82°-83°, $d_4 = 0,843$; mais à 200°, en présence de métaux catalyseurs, il est transformé quantitativement en méthylbutanal



Voir à ce sujet les travaux de Kachirski, Krassouski, Ipatief, clairement exposés dans l'important Mémoire de M. Bouveault sur les aldéhydes [*Bul. Soc. chim.* (3), t. XXXI, p. 1309].

Oxyde d'estragol : $\text{OCH}^3 - \text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}^2$. — Son point d'ébullition est d'environ $153^\circ - 156^\circ$ sous 20^{mm} ; $d_0 = 1,149$.

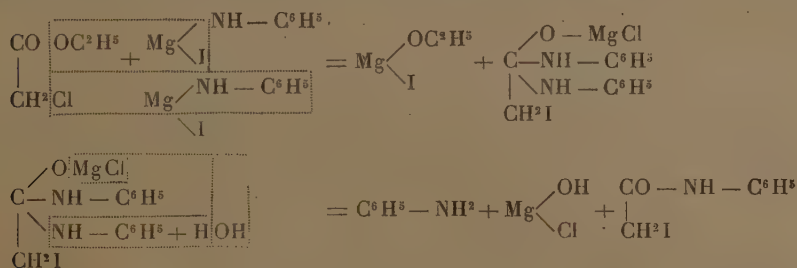
Oxyde de phénylpropylène : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH} - \text{CH}^3$. — Cet oxyde bout vers $90^\circ - 95^\circ$ sous 15^{mm} ; $d_0 = 1,028$. A la pression ordinaire, il bout vers $258^\circ - 262^\circ$ en se transformant partiellement en un composé aldéhydique.

Nous poursuivons ces recherches.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des éthers chloracétiques sur les dérivés halogéno-magnésiens de l'aniline*. Note de M. F. BODROUX, présentée par M. Troost.

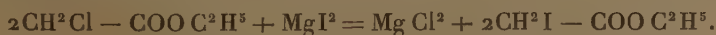
J'ai montré, dans une précédente Communication, que les éthers-sels des acides monobasiques réagissent facilement sur les dérivés halogéno-magnésiens des amines aromatiques primaires, en donnant des complexes qui, décomposés par l'eau, fournissent des anilides.

Avec le chloracétate d'éthyle et l'iodure de magnésium phénylamine j'ai obtenu un produit solide, imprégné d'une huile à odeur irritante. Ce composé, qui cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fondant en se décomposant un peu entre 143° et 144° , est l'iodacétanilide dont la formation peut être exprimée par les équations suivantes :



On trouve, en effet, du chlore dans les eaux qui ont servi à détruire le complexe magnésien.

Ce résultat anormal m'a engagé à essayer l'action du chloracétate d'éthyle sur l'éthériodure de magnésium. J'espérais obtenir ainsi, par double décomposition, l'iodacétate d'éthyle :



C'est en effet ce qui a eu lieu.

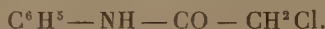
Sur la dissolution éthérée d'iodure de magnésium, obtenue soit en faisant agir l'iode sur le magnésium en présence d'éther, soit par l'action de l'iode sur l'iodure d'éthyle magnésium, le chloracétate d'éthyle réagit énergiquement à froid. Après traitement par l'eau, l'éther décanté, décoloré par agitation avec un peu de mercure, a été chassé par distillation. Il est resté une huile dense, d'odeur irritante, que la vapeur d'eau entraîne en la décomposant partiellement. Ce corps rectifié en présence d'un globule de mercure passe, sous la pression ordinaire, entre 178° et 180°.

La transformation du chloracétate d'éthyle est à peu près complète.

Sur l'iodure de magnésium phénylamine, l'iodacétate d'éthyle ne réagit que faiblement. Le produit de l'opération est une masse goudronneuse qu'imprègne un grand excès d'iodacétate d'éthyle et d'où il ne m'a pas été possible d'extraire un composé défini.

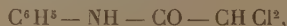
Les faits qui précèdent montrent que l'action du chloracétate d'éthyle sur l'iodure de magnésium phénylamine s'effectue dans deux sens différents : une partie du réactif agit à la fois par sa fonction éther-sel et par son atome de chlore en fournissant le complexe qui, ultérieurement, donnera l'iodacétanilide ; l'autre partie agit seulement par son halogène, donne de l'iodacétate d'éthyle qui persiste en nature dans le mélange et plus tard souille le produit solide de l'opération.

Le résultat est tout différent quand on emploie le chloracétate d'éthyle et le bromure de magnésium phénylamine. Il se forme uniquement dans ce cas la chloracétanilide



Il était intéressant de chercher comment le dichloracétate et le trichloracétate d'éthyle se comportent vis-à-vis de l'iodure de magnésium phénylamine. J'ai constaté que pour ces corps tout se passe d'une façon normale, les atomes de chlore ne participant pas à la réaction.

Avec le dichloracétate d'éthyle j'ai, en effet, obtenu la dichloracétanilide



et, avec le trichloracétate d'éthyle, la trichloracétanilide

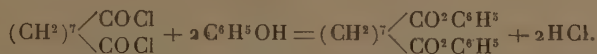


CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques composés de l'acide azélaïque.*

Note de M. A. BOUCHONNET, présentée par M. H. Moissan.

Les composés dérivés de l'acide azélaïque sont encore peu connus. M. Etaix (1) a étudié cependant quelques produits, tels que l'anhydride, le chlorure, le dibenzoyle heptane et sa dioxime, l'azélamide et l'acide amidé correspondant. Derlou (2) croit avoir trouvé l'azélaone, mais ce produit n'a pas été analysé. Quant aux éthers, on ne connaît jusqu'ici que l'éther diméthylque et l'éther diéthylique (3).

Nous avons songé à préparer l'éther diphenylique en faisant réagir le chlorure d'azélayle sur le phénol, suivant la réaction



Le chlorure d'azélayle a été préparé de la façon suivante qui donne de bons rendements : On pèse 100^g environ de PCl_5 , qu'on introduit dans un ballon à distiller de 250^g après l'avoir exactement taré; on chauffe au bain d'huile à 120° pour éliminer l'oxychlorure de phosphore que contient toujours le perchlorure industriel; on obtient du PCl_5 absolument sec. On repèse, on obtient par différence le poids de PCl_5 contenu dans le ballon.

On verse alors par petites quantités l'acide azélaïque qu'on a soigneusement desséché. On n'introduit, bien entendu, que le poids exigé par la formule ci-dessus. Il se forme un liquide rougeâtre que l'on chauffe au bain d'huile jusqu'à 150°; on opère dans le vide, sous pression de 20^{mm} : l'oxychlorure de phosphore distille; dans le ballon il reste le chlorure d'azélayle.

A ce dernier on ajoute la quantité de phénol exigée par la théorie. Il faut bien avoir soin que le phénol employé soit aussi parfaitement sec. On chauffe au bain d'huile, au réfrigérant ascendant pendant une journée, la température ne dépassant pas 160°.

Après refroidissement, nous avons retiré la masse contenue dans le ballon; celle-ci se présente sous la forme d'un solide brun noirâtre, à reflets blanchâtres. On la dissout dans l'alcool bouillant et l'on filtre plusieurs fois sur du noir animal lavé à l'acide. Après refroidissement, on évapore dans le vide. Il se forme des aiguilles légères, colorées en jaune : on les essore et l'on fait cristalliser de nouveau. Le produit final (azélate neutre de phényle) est alors constitué par de belles aiguilles blanches, d'aspect floconneux.

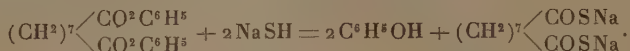
(1) ETAIX, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. IX, p. 398.

(2) DERLOU, *Berichte*, t. XXXI, p. 1960.

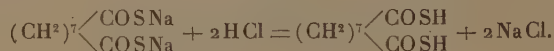
(3) MILLER, *Comptes rendus*, 1899, 2^e semestre, p. 182.

L'azélate de phényle fond à 48°-49° au bloc Maquenne. Il est peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant; très soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone; peu soluble dans la ligroïne. Analyse : Trouvé, C = 73,52; H = 7,32. Calculé, C = 74,11; H = 7,05.

Il nous a paru intéressant de préparer l'acide thioazélaïque en partant de l'azélate de phényle. La réaction est la suivante :



Le thioazélate de sodium ainsi obtenu, traité par HCl, donne :



L'opération est conduite comme il suit : on dissout 25 de sodium dans 150^{cm}³ d'alcool absolu; on sature cette solution de H²S sec : on a donc ainsi une solution alcoolique de NaHS; on ajoute à cette solution 145,7 d'azélate de phényle et l'on chauffe le mélange au bain d'huile et au réfrigérant ascendant pendant une journée, sans dépasser 110°. On évapore ensuite dans le vide la solution, il se forme un dépôt contenant le mélange de phénol et d'azélate de sodium. On filtre; la masse retenue par le filtre est traitée par l'éther absolu; ce dernier dissout le phénol. En filtrant de nouveau et lavant la matière insoluble avec de l'éther, puis laissant sécher, on obtient finalement le thioazélate de sodium.

Ce dernier est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Analyse : Trouvé, S = 23,98; Na = 17,14. Calculé, S = 24,24; Na = 17,42.

Pour isoler l'acide thioazélaïque, on le dissout dans l'eau, on ajoute la quantité nécessaire de HCl et l'on agite à l'éther. La solution étherée est évaporée dans le vide; il se dépose des aiguilles jaune clair, d'une odeur caractéristique commune aux thioacides.

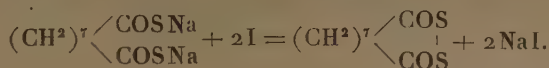
L'acide thioazélaïque fond à 72°-74°; il est peu soluble dans l'eau et décomposé par un excès d'eau. Il est très soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, le sulfure de carbone et la ligroïne.

Si l'on traite soit une solution de thioazélate de sodium, soit d'acide thioazélaïque par une solution d'acétate de plomb, ce dernier produit un précipité blanc jaunâtre qui passe rapidement au brun et enfin au noir, surtout si l'on chauffe : cette réaction a d'ailleurs été observée pour l'acide thiosuccinique ⁽¹⁾.

Nous avons neutralisé une solution aqueuse de thioazélate de sodium par

(1) P. WESELY, *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 348.

la quantité de I dissous dans le KI, conformément à la formule



En agitant à l'éther et en laissant évaporer la solution étherée dans le vide, nous avons obtenu une huile jaune que nous n'avons pu faire cristalliser.

Nous nous proposons de continuer l'étude des produits de condensation de l'acide azélaïque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la spartéine. Action de l'iodure de méthyle.*

Note de MM. CHARLES MOUREU et AMAND VALEUR, présentée par M. H. Moissan.

Nous avons entrepris, il y a deux ans (*Comptes rendus*, 1903; *Bull. Soc. chim.* 3^e série, t. XXIX, p. 1135), une étude méthodique de la spartéine, en vue de jeter quelque lumière sur sa constitution. Après avoir définitivement fixé par de nombreuses analyses la formule de cet alcaloïde, et contrôlé sa nature de base tertiaire non méthylée à l'azote, nous avons mis en évidence son caractère saturé, en montrant qu'elle résistait à l'action des réducteurs les plus énergiques, et que l'hydrospartéine antérieurement décrite était de tous points identique à la spartéine.

Depuis la publication de notre Mémoire, plusieurs auteurs se sont occupés, dans des sens différents, de la spartéine. MM. R. Willstätter et W. Marx (*Berichte*, t. XXXVII, p. 2351) ont fait l'intéressante remarque que cette base est identique à la lupinidine des semences de lupin; ils ont, en outre, préparé quelques produits d'oxydation nouveaux (*Berichte*, t. XXXVIII, p. 1772).

Le caractère saturé de la spartéine, établi par nos recherches, a été pleinement confirmé par MM. Wackernagel et Wölfenstein (*Berichte*, t. XXXVII, p. 3238). Ces savants, ayant répété nos expériences, sont arrivés aux mêmes conclusions, qu'ils ont affirmées, au surplus, en s'assurant que l'action du potassium-alcool amylique laissait également la spartéine intacte⁽¹⁾.

(¹) Cette résistance de la spartéine concorde, ainsi que nous l'avons indiqué, avec cette observation que cet alcaloïde ne décolore pas le permanganate en solution acide.

Mentionnons encore une observation de M. Semmler (*Berichte*, t. XXXVII, p. 2428) concernant la réfraction moléculaire de la spartéine, et un travail de MM. Scholtz et Pawlicki sur quelques iodoalcoylates (*Arch. d. Pharm.*, 1904).

Nous avons institué une nouvelle série de recherches sur le même sujet. Elles nous ont conduits à d'importants résultats pour la connaissance de la constitution de la spartéine. Nous indiquerons sommairement, dans cette première Note, les faits que nous avons observés en faisant une étude approfondie de l'action de l'iodure de méthyle sur la base.

Iodométhylates α et α' . — *a.* On met en contact poids égaux de spartéine récemment distillée, d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique. Après 24 heures, le mélange, sensiblement limpide, est chauffé à reflux pendant 1 heure; on élimine ensuite l'alcool méthylique et l'excès d'iodure de méthyle par distillation. Le résidu ainsi obtenu est solide et parfaitement blanc; son poids indique que la spartéine a fixé exactement 1^{mol} d'iodure de méthyle.

Ce produit est très soluble dans l'eau. Sa composition centésimale correspond à la formule $C^{16}H^{26}Az^2.CH^3I$. Il est lévogyre, et le pouvoir rotatoire (dans l'eau à environ 8 pour 100) oscille, suivant les préparations, entre les deux valeurs extrêmes -26° et -28° . Il est formé du mélange de deux iodométhylates isomériques, que nous désignons par les lettres α et α' . On peut en isoler facilement l'un d'eux à l'état pur par cristallisation d'abord dans l'alcool et ensuite dans l'eau. L'iodométhylate ainsi obtenu est identique au corps déjà décrit par Bamberger (*Lieb. Annal.*, 1886, p. 368) et par nous-mêmes ($[\alpha]_D = -22^\circ 75$); il est relativement peu soluble dans l'eau, nous l'appellerons *iodométhylate α* .

Le produit resté en dissolution dans les eaux mères a un pouvoir rotatoire supérieur, en général, à -30° . Par cristallisations successives dans divers solvants (alcool absolu, acétone mélangée d'alcool, éther acétique, alcool éthéré), nous avons pu l'élever jusqu'au chiffre $-36^\circ, 9$. La poudre blanche ainsi obtenue, confusément cristalline, est extrêmement soluble dans l'eau; elle répond d'ailleurs à la formule $C^{18}H^{26}Az^2.CH^3I$. C'est un mélange des deux iodométhylates; il est riche en iodométhylate α' , dont le pouvoir rotatoire et la solubilité dépassent de beaucoup le pouvoir rotatoire et la solubilité de l'isomère α .

b. L'action de l'iodure de méthyle sur la spartéine en solution méthylique et sous pression (à 110°) mérite une mention spéciale. MM. Scholtz et Pawlicki ont reconnu dans cette expérience, sans d'ailleurs en établir le mécanisme, la formation d'un iodhydrate d'iodométhylate $C^{16}H^{26}Az^2.CH^3I.HI$ régénérant sous l'action de la potasse l'iodométhylate de Bamberger.

A ce propos, nous avons à rappeler que, au cours d'un Mémoire relatif à la lupinidine, MM. Willstätter et Fourneau avaient, avant nous, signalé que la spartéine n'était pas attaquée par ce réactif. Nous ignorions la remarque de ces auteurs au moment de notre publication en 1903.

En étudiant de près la réaction, nous avons observé qu'il se produisait en abondance un gaz, lequel n'est autre que l'oxyde de méthyle (CH_3) $_2\text{O}$. Sa formation résulte naturellement de l'action de l'iodure de méthyle sur l'alcool méthylique, avec élimination d'acide iodhydrique, que fixent immédiatement, en favorisant ainsi cette élimination, la spartéine et ses iodométhylates.

En effet, indépendamment de l'iodhydrate d'iodométhylate précipité, lequel se forme en grande quantité ($[\alpha]_D = -17^\circ, 1$, d'après nos mesures en solution aqueuse, et que nous appellerons *iodhydrate d'iodométhylate α* , parce que les alcalis ou les carbonates alcalins en libèrent l'iodométhylate α pur), nous avons reconnu la production d'un second iodhydrate d'iodométhylate, plus soluble que le précédent et de pouvoir rotatoire plus élevé, qui est l'isomère α' correspondant à l'iodométhylate α' . Un mélange des deux iodhydrates d'iodométhylates riche en l'isomère plus soluble nous a fourni, sous l'action de la soude étendue, un mélange des deux iodométhylates α et α' riche en isomère α' , qui a donné, par cristallisation dans l'alcool absolu, un produit de pouvoir rotatoire $-46^\circ, 3$. Nous considérons ce chiffre, le plus élevé que nous ayons observé, comme très approché de la valeur exacte du pouvoir rotatoire de l'iodométhylate α' .

Signalons enfin, dans la même réaction, la formation d'une certaine dose d'iodhydrate de spartéine $\text{C}^{15}\text{H}^{26}\text{Az}^2\cdot\text{HI}$, que nous avons pu isoler à l'état pur ($[\alpha]_D = -11^\circ, 06$ en solution dans l'alcool méthylique absolu).

En résumé il résulte de ces expériences, dont le détail sera publié ailleurs, que l'iodure de méthyle, en agissant sur la spartéine, produit toujours, outre l'iodométhylate déjà connu, un isomère qui en diffère nettement par son pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé et son extrême solubilité dans l'eau. Nous reviendrons prochainement sur la nature de cette isomérisation, et nous démontrerons qu'elle est d'ordre stéréochimique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la pyrolyse de la gomme laque.*

Note de MM. A. ETARD et E. WALLÉE, présentée par M. Haller.

I. La gomme laque n'est pas, comme la plupart des exsudats végétaux, un produit d'évolution biologique normal; c'est une sécrétion accidentelle causée par une blessure, faite à quelques espèces végétales (Artocarpées, Légumineuses, etc.), par la piqure d'un insecte du genre *Coccus*.

Elle intervient ainsi comme agent protecteur. Si certains auteurs prétendent que la laque est une sécrétion de l'insecte lui-même, transformant la sève, elle ne cesserait pas d'être un enduit protecteur de la blessure ou de l'insecte.

C'est la résistance aux agents extérieurs, qu'elle doit à son origine, que l'industrie utilise.

Les travaux dont la laque commerciale a été l'objet ont surtout été dirigés en vue d'analyse et de recherches de falsifications.

Farner ⁽¹⁾, par l'emploi judicieux de quelques solvants, a noté de faibles quantités de cires, dans lesquelles Benedikt et Ulzer ⁽²⁾ ont trouvé les alcools cérylique et myricique avec leurs éthers, ce qui a été confirmé par Gascard ⁽³⁾. Cela ne joue qu'un rôle bien secondaire dans la masse de la matière.

Nous nous sommes efforcés de connaître les fonctions prédominantes de la laque, en étudiant les produits massifs de sa décomposition pyrogénée qui est remarquable.

II. La pyrogénéation de cette matière seule est difficile à effectuer; il faut l'additionner de son volume de sable. C'est ce mélange qui a été soumis à l'action de la chaleur dans une cornue en fer reliée à un système de condensation convenable.

La distillation, conduite assez lentement, fournit un distillat représentant environ 72 pour 100 de la laque employée.

Cette résine est donc une association assez simple de fonctions chimiques abondantes.

Il reste dans la cornue 22 pour 100 d'un coke très léger, provenant sans doute d'amyloïdes, et ne donnant que des traces de cendres. La partie gazeuse ne forme que 6 pour 100 du tout; elle n'a pas été examinée.

Le produit distillé se sépare assez rapidement en deux couches, l'inférieure est constituée par de l'eau, la supérieure est une huile visqueuse de densité $d = 0,975$, brune, présentant une légère fluorescence.

Cette huile desséchée représente en poids 52 pour 100 de la gomme résine mise en œuvre.

L'agitation avec de l'eau acidulée n'enlève qu'une très faible partie basique qu'on écarte.

Ensuite, avec une lessive alcaline faible, on obtient une émulsion qui peut se réduire par l'éther. En utilisant cette propriété, on arrive à séparer 200^e de matière à fonction acide par kilogramme, tandis qu'il reste 300^e de corps neutres en solution dans l'éther.

III. La partie insoluble dans les alcalis et les acides, constituant la portion neutre, possède l'odeur très intense et très tenace des carbures terpéniques élevés.

⁽¹⁾ *Arch. der Pharm.*, t. CCXXXVII, p. 35-48.

⁽²⁾ *Monatshefte für Chemie*, t. IX, p. 579.

⁽³⁾ *Thèse de la Faculté de Pharmacie*, 1893.

La distillation dans un courant de vapeur d'eau permet d'entraîner un liquide vert, à odeur caractéristique, qui donne au fractionnement deux maxima très nets : l'un faible à 170°-175°, l'autre bien plus important à 230°-240° que plusieurs tours amènent à 235°-240°.

Cette huile, vert bleu, est soluble dans l'alcool, le benzène, peu soluble dans l'acide acétique, elle fixe environ son poids de brome et l'analyse indique un carbure terpénique :

Trouvé : C 88,18; H 11,07. Théorie (C⁸H⁸)ⁿ : C 88,24; H 11,76.

Examinée au spectroscope, elle présente une bande à bords estompés dans le jaune.

La fraction 170°-175° n'a pu être exactement identifiée, bien qu'elle appartienne au groupe du dipentène.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau, repris par l'acétate d'éthyle, laisse une matière blanche, onctueuse, purifiée facilement par des cristallisations dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose par refroidissement, sous forme de paillettes blanches, inodores, solubles dans CHCl₃ et C⁶H⁶. Elle ne représente pas plus de 1 pour 100 de la laque.

L'analyse élémentaire

C 86,2; H 13,9

est celle d'un carbure saturé très élevé, ne fixant pas de brome et se rapprochant de C³²H⁶⁶.

Ce type paraffinique est fréquent, il fond à 61°-62° et bout vers 360°, comme les carbures analogues qui accompagnent les chlorophylles.

La partie soluble dans l'acétate d'éthyle, fractionnée] après élimination du solvant, fournit un maximum très net vers 310°, dont la composition élémentaire est celle d'un polyterpène :

Trouvé : C 88,34; H 11,32. Théorie : C 88,24; H 11,76.

Au-dessus de 360° il y a décomposition de la petite partie de matière résiduelle.

IV. La partie soluble dans la potasse, libérée par l'acide chlorhydrique et l'éther, possède une odeur d'acide gras très prononcée.

Sa distillation s'effectue presque entièrement, un peu au-dessus de 300°, avec décomposition.

Sous 100^{mm} on a un maximum abondant à 280°-290°. Le sel sodique de cette portion forme, avec l'acétate de plomb, un magma complètement soluble dans l'éther, ce qui indique un acide non saturé que l'acide sulfurique met en liberté.

Le sel de plomb analysé donne les chiffres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour C ²⁸ H ⁶⁸ O ⁴ Pb.
C.....	55,87	56,18
H.....	8,72	8,58
O.....	9,38	8,32
Pb.....	26,03	26,92

L'acide obtenu est donc constitué par de l'oléique pur, à côté duquel on trouve cependant un peu de ses produits de décomposition, comme les acides caproïque et sébacique, celui-ci bien caractérisé par son sel de plomb insoluble dans l'éther et son point de fusion.

Conclusions. — Ces expériences donnent des résultats nets et abondants, elles tendent à jeter quelque jour sur la constitution des résines, encore trop négligée. De même qu'il existe un acétate de bornyle et d'autres éthers terpéniques analogues; de même, de nombreuses résines semblent être des éthers d'acides élevés et de polyterpènes.

La gomme laque deviendrait ainsi comparable aux mélanges artificiels siccatifs, employés comme agents de protection.

Elle nous apparaît expérimentalement, comme l'oléate peu stable d'une série continue de polyterpènes. A l'état isolé ces produits siccatifs sont répandus dans un grand nombre d'espèces végétales. Combinés, ils sont à la base des vernis industriels.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur l'affinité des matières colorantes artificielles pour le tissu conjonctif.* Note de MM. CURTIS et P. LEMOULT.

La coloration élective du tissu conjonctif à l'aide de mélanges d'acide picrique et de fuchsine sulfonée, si fréquemment employés en technique histologique (méthode de von Giesen, Hansen), donne des nuances très belles au début, mais fugaces et qui souvent disparaissent assez rapidement; pour remédier à ce grave inconvénient, l'un de nous a utilisé des mélanges colorants, dans lesquels on remplace l'un ou l'autre des composants par des corps de même nature.

En ce qui concerne les corps nitrés, succédanés de l'acide picrique, qui étaient ici à peine en cause, nous avons constaté que l'on peut employer sans changement appréciable les dérivés trinitrés des crésols, du β naphтол et de la résorcine, mais que l'emploi des composés dinitrés (du crésol 1.4 et du β naphтол) ne donne pas de résultats satisfaisants.

En ce qui concerne les matières colorantes non nitrées, nous en avons trouvé quelques-unes qui répondent au but proposé et nous avons pu, en groupant les résultats, trouver dans les conditions de l'expérience l'une des causes de l'affinité des colorants du triphénylméthane et des azoïques pour le tissu conjonctif.

Ces conditions expérimentales doivent être précisées; on emploie assez

souvent, en effet, en histologie, pour la préparation des pièces à étudier, certains composés métalliques, comme les chromates, le chlorure mercurique, l'acide osmique, etc. qui, en même temps qu'ils fixent, jouent le rôle de mordants et procurent aux tissus des affinités d'emprunt variables suivant les cas. Pour éviter cette complication et avoir des résultats comparables entre eux, nous n'avons employé que des pièces traitées uniquement par l'alcool, ce réactif ne modifiant en rien les propriétés histo-chimiques des tissus.

Les colorants du triphénylméthane utilisés par nous se classent en trois groupes :

Premier groupe. — Fuchsine acide (¹), parafuchsine acide, violet rouge 4RS, violet rouge 5RS;

Deuxième groupe. — Bleu trisulfoné, bleu de Bavière DBF, bleu d'aniline à l'eau;

Troisième groupe. — Bleu carmin surfin, bleu cyanol, vert solide extra-bleuâtre, verts acides J et B, violet formyle S4B, violets acides 10B et 6B.

Ces produits sont dissous dans l'eau saturée à froid d'acide picrique et la liqueur imprègne pendant quelque temps la préparation histologique.

S'il s'agit d'un colorant du premier groupe, le tissu conjonctif à l'exclusion des autres se colore seul en rouge ou rouge violacé. Même après 24 heures de contact, alors que l'acide picrique colore presque uniformément la préparation d'une nuance de fond jaune, le tissu conjonctif reste rouge; il y a électivité absolue entre le tissu et le colorant. S'il s'agit du second groupe, les résultats sont moins nets; en variant la concentration du bain et la durée du contact, on arrive encore à colorer le tissu conjonctif d'une manière plus intense que les autres, mais le protoplasma cellulaire se colore lui aussi et, au bout d'un certain temps, on n'a plus qu'une préparation confuse où se retrouvent toutes les nuances, du bleu au jaune verdâtre et au jaune pur; il n'y a plus ici d'électivité propre, mais seulement une affinité plus ou moins accentuée entre le tissu conjonctif et le colorant. Enfin les colorants du troisième groupe teignent en masse et indistinctement le protoplasma cellulaire et les portions conjonctives.

De ceci il résulte que l'affinité que nous avons étudiée est réglée par le nombre de groupes sulfonés : elle ne s'affirme nettement que quand la molécule colorante contient trois de ces groupes; encore faut-il qu'ils soient fixés sur chacun des noyaux du chromogène (violet rouge 4RS et fuchsine acide, meilleurs que bleu trisulfo et bleu de Bavière), c'est-à-dire répartis symétriquement dans la molécule; dans ce cas, il y a fixation élective, en présence d'acide picrique.

Nous avons étudié également quelques azoïques dont voici la liste rangée par ordre

(¹) Nous employons ici les termes courants en usage dans les Traités spéciaux relatifs aux matières colorantes artificielles.

de sulfonation croissante : ponceau de Höchst, bordeaux R, azofuchsine G, ponceau 4R, azorubine S, écarlate de Biebrich, rouge solide D, ponceau spécial (Saint-Denis), ponceau 5R, ponceau S extra, bleu diamine BX; noir diamine BH; bleu diamine 2B; bleu diamine 3B, bleu diamine pur A, noir naphthol B. Cet ordre est également celui de l'affinité croissante pour le tissu conjonctif : les corps qui n'ont pas plus de deux groupes *sulfo* ne donnent que des résultats médiocres, souvent même confus, tandis qu'au contraire les colorants trisulfonés teignent exclusivement ce tissu conjonctif alors que le reste de la préparation se teint en jaune; cette propriété s'accroît encore avec les azoïques tétrasulfonés. En outre, à égalité de sulfonation, c'est le colorant qui renferme les groupes SO^3H simultanément dans tous ses noyaux qui sera le meilleur et nous retrouvons ainsi l'influence de la distribution symétrique des groupes acides, déjà signalée plus haut.

Nous avons essayé d'employer des colorants polyhydroxylés dans l'espoir que le caractère acide dû à l'accumulation des groupes OH aurait un effet analogue à celui qui est dû aux SO^3H , mais l'expérience n'a pas confirmé cette attente; les colorants de ce genre sont inutilisables.

En résumé, nous avons montré que, pour développer l'électivité du tissu conjonctif pour certaines matières colorantes, il faut opérer en présence d'acide picrique ou d'un autre dérivé trinitré et que, en outre, il faut s'adresser à des colorants (triphenylméthane..., mono ou polyazoïques) ayant au moins trois groupements sulfo (SO^3H) fixés dans le chromogène et autant que possible répartis uniformément. Entre autres, on réalise une électivité tout à fait satisfaisante par l'emploi des fuchsines acides, des violets rouges 4RS et 5RS qui teignent le tissu conjonctif en rouge, ou bien par l'emploi du ponceau S extra, du bleu diamine 2B ou du noir naphthol B, qui le teignent respectivement en rouge ou en bleu et présentent l'avantage de fournir des colorations persistantes.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les réserves hydrocarbonées des arbres à feuilles persistantes.* Note de M. LECLERC DU SABLON, présentée par M. Gaston Bonnier.

J'ai dosé, aux différentes époques de l'année, les réserves hydrocarbonées dans la racine et la tige du Chêne vert, du Pin d'Autriche et du Fusain du Japon. Le Tableau suivant donne les résultats obtenus avec le Chêne vert. La première colonne verticale est relative aux sucres, la deuxième aux matières amylacées transformables en glucose par une ébullition de 1 heure dans de l'acide chlorhydrique à 10 pour 100, la troisième est la somme des

deux premières. Les chiffres expriment la quantité de la substance dosée rapportée à 100 parties de la matière sèche analysée.

Racine.

	Sucres.	Matières amylacées.	Total.
21 janvier.....	3,8	27,6	31,4
15 mars.....	1,3	32,1	33,4
5 mai.....	1,3	38,6	39,9
24 juin.....	1,7	28,1	29,8
16 août.....	1,9	13,6	15,5
4 octobre.....	2,2	20,4	22,6
25 novembre.....	2,8	20,2	23,0
16 janvier.....	2,5	27,4	29,9

Tige.

21 janvier.....	4,0	17,6	21,6
15 mars.....	2,7	19,7	22,4
5 mai.....	1,1	22,2	23,3
24 juin.....	1,4	17,8	19,2
16 août.....	1,1	17,0	18,1
4 octobre.....	1,4	17,0	18,4
25 novembre.....	1,6	17,3	18,9
16 janvier.....	2,8	15,9	18,7

On constate d'abord que les variations sont beaucoup plus considérables pour la racine que pour la tige; dans les deux cas, le maximum a lieu au commencement de mai et le minimum en août. On se souvient au contraire que, chez les arbres à feuilles caduques, le maximum a lieu en octobre et le minimum en mai. Il est facile de se rendre compte de la cause de ces différences en comparant, par exemple, le Chêne vert avec le Châtaignier. Au mois d'octobre, une certaine quantité de réserve s'est accumulée dans la tige et la racine de ces deux arbres; il y en a davantage chez le Châtaignier parce que l'assimilation est plus intense en été dans les feuilles caduques que dans les feuilles persistantes. Mais, à la fin d'octobre, les feuilles du Châtaignier tombent et, par conséquent, l'assimilation cesse; on comprend donc que le maximum des réserves soit atteint à ce moment. Chez le Chêne vert, au contraire, l'assimilation continue pendant tout l'automne et l'hiver; il est donc naturel que les réserves augmentent; et cela d'autant plus que, pendant cette période, la dépense est réduite à son minimum; il n'y a pas formation de nouvelles pousses et l'intensité de la respiration est fortement diminuée par l'abaissement de la température; on sait au contraire que l'influence de la température sur l'intensité de l'assimilation est relativement faible. On conçoit donc que chez le Chêne vert le maximum des réserves soit atteint au commencement du printemps, au moment où les nouveaux bourgeons vont s'ouvrir.

Après l'épanouissement des bourgeons, les réserves sont employées à la formation des

nouvelles pousses; de là une diminution considérable de ces réserves, aussi bien chez le Chêne vert que chez le Châtaignier. Mais chez le Châtaignier l'assimilation plus intense a bientôt réparé les pertes dues à la croissance, et dès la fin de mai les réserves commencent à augmenter. Chez le Chêne vert, au contraire, les feuilles, qui assimilent toute l'année, assimilent au printemps et en été avec moins d'intensité que les feuilles caduques; il est donc naturel que le minimum ait lieu plus tard, en août.

Le Pin d'Autriche m'a donné des résultats tout à fait comparables à ceux du Chêne vert. Le maximum des réserves a lieu en mai; puis il y a une brusque diminution et un minimum au commencement de juillet; les réserves augmentent ensuite jusqu'au commencement du printemps suivant. Pour le Fusain du Japon, dont la végétation est plus précoce, le maximum a lieu un peu plus tôt, en mars, et le minimum en été, vers le mois d'août.

En somme, le maximum des réserves, qui chez les arbres à feuilles caduques a lieu en automne au moment de la chute des feuilles, est atteint chez les arbres à feuilles persistantes au commencement du printemps, lorsque les bourgeons vont s'ouvrir. Le minimum, qui est en mai chez les arbres à feuilles caduques, est reporté en juillet ou en août chez les arbres à feuilles persistantes. Ces différences s'expliquent facilement par ce fait que, dans les feuilles persistantes, l'assimilation a lieu pendant toute l'année avec un intensité relativement faible, tandis que les feuilles caduques assimilent seulement de mai en octobre, mais avec plus d'intensité.

BOTANIQUE. — *Un nouveau Bananier de Madagascar.*

Note de M. PASCAL CLAVERIE, présentée par M. Gaston Bonnier.

Plusieurs espèces de *Musa* indigènes sont connues dans l'Afrique orientale, mais on n'a jamais signalé, à notre connaissance, de représentant du genre qui soit spécial à Madagascar. Tel serait le cas cependant pour le Bananier que M. Perrier de la Bathie a rencontré à Ankaladina, dans la région du Betsiboka, ainsi que sur les plateaux d'Ankara et du Tampoketsa sur le Mahavavy.

Ce Bananier, appelé *tsirohoroka* par les Sakalaves, est une grande plante de 5^m à 6^m de hauteur, et dont le tronc est renflé à la base en un épais tubercule de 2^m, 50 de circonférence.

C'est une espèce sans rejets, qui, d'avril en octobre, est réduite au tronc et aux gaines, car aucun limbe ne persiste pendant la saison sèche.

Les feuilles sont pendantes, étalées, et plus ou moins déchirées; leur limbe descend, en s'amincissant, le long de la nervure médiane, jusqu'à la gaine.

Les inflorescences sont énormes et peuvent peser plusieurs kilogrammes; elles sont pendantes et glabres, et portent jusqu'à 60 bractées florifères, qui sont de plus en plus petites de la base au sommet.

Aux aisselles de chacune sont 18 à 20 fleurs, à pétales d'un blanc rosé.

Le calice de ces fleurs est formé de trois sépales concrescents, dont le médian est situé en avant.

La corolle est représentée par un tépale trilobé dont le lobe médian est aigu et les deux latéraux arrondis.

Des six étamines de la fleur typique des Musacées, l'une est toujours avortée dans l'espèce de Madagascar. Les cinq autres sont à filets blancs et à anthères rosées; elles renferment, dans leurs quatre sacs polliniques, des grains de pollen globuleux, jaunes, à surface verruqueuse.

Le pistil se compose d'un ovaire triloculaire, surmonté par un style simple que termine un stigmate trifide. Chaque loge renferme deux rangées d'ovules anatropes, horizontaux.

Quant aux fruits, appelés *voantsirohoroka* par les indigènes, nous ignorons malheureusement les dimensions qu'ils peuvent atteindre, car nous ne savons pas si les spécimens que nous avons eus à notre disposition étaient parvenus à maturité. Il est probable que non.

Ces fruits étaient allongés, de 5^{cm},5 de longueur, de 1^{cm},5 de largeur et encore surmontés du péricarpe. A l'intérieur étaient de minuscules graines à surface lisse. Nous ne savons pas davantage s'ils sont comestibles; M. Perrier de la Bathie nous dit seulement que, lorsqu'ils sont desséchés, les Sakalaves en font des colliers, qu'ils portent comme amulettes.

Les indigènes, d'ailleurs, connaissent bien encore, à un autre point de vue, ce *Musa*, car ils emploient, à l'occasion, le bord des gaines pour en faire des liens.

Nous nous proposons d'indiquer plus tard quels sont les caractères anatomiques qui peuvent expliquer la résistance de ces bords et nous ferons en même temps l'étude de la filasse, dont une certaine quantité a été envoyée à M. Jumelle par M. Perrier de la Bathie.

Mais, dès maintenant, nous avons cru bon de signaler les principaux caractères de ce *Musa*, qui ne concordent entièrement avec ceux d'aucune autre espèce déjà décrite.

Notre *Musa*, par son tronc renflé à la base, l'absence de rejets, la forme des diverses pièces du péricarpe, appartient à la section des *Physocaulis*; et il se place, par le nombre des fleurs de chaque série et l'aspect de ses inflorescences, au voisinage du *Musa Ensete* de l'Afrique orientale.

Mais il s'en distingue nettement par le nombre des étamines et la hauteur de sa tige.

Il diffère des *Musa ventricosa* et *Schweinfurthii* par la forme de son tépale;

et des *Musa Buchanini*, *superba*, *nepalensis* par le nombre plus considérable de ses fleurs et la position pendante de ses inflorescences.

Enfin il s'éloigne nettement du *Musa proboscidea* par le nombre plus faible de ses fleurs, par sa tige renflée à la base, par la forme de ses bractées florifères fortement allongées et par ses inflorescences beaucoup plus ramassées.

L'aspect général de cette espèce de Madagascar est d'ailleurs bien différent de celui qu'indique Oliver dans les *Icones*, pour le *Musa proboscidea*.

Nous croyons donc pouvoir, sans hésiter, considérer comme une espèce nouvelle ce *Musa* de l'Ambongo, que nous nommerons *Musa Perrieri*.

MICROBIOLOGIE AGRICOLE. — *Sur l'oïdium lactis et la maturation de la crème et des fromages*. Note de M. P. MAZÉ, présentée par M. E. Roux.

Dans une Note communiquée à la séance du 29 mai, M. Arthaud-Berthet avance certains faits au sujet desquels je ne pense pas comme lui; mais je me bornerai à présenter seulement quelques remarques sur quelques points particuliers :

Pour M. Arthaud-Berthet, la « graisse » et la « frisure » sont identiques et constituent une même maladie des fromages à pâte molle due à l'*oïdium lactis*. Il y a en effet de l'oïdium sur les fromages « gras », sur les fromages « frisés », comme sur tous les fromages, à quelques rares exceptions près. Mais il reste encore à démontrer que la graisse soit due uniquement à l'*oïdium lactis*. La « frisure » n'a rien de commun avec la « graisse », de l'avis de tous les praticiens, qui la recherchent particulièrement sur le camembert et ne la voient pas d'un œil défavorable sur le brie.

M. Arthaud-Berthet prépare des fromages en quelques heures au moyen de l'ammoniaque. Les fromages obtenus de cette façon peuvent être comparés aux fromages industriels. L'industrie fromagère a ses procédés empiriques qui mettent en œuvre des associations microbiennes variées. La Science n'a pas, jusqu'ici, démêlé les actions complexes qu'exercent ces associations, de façon à permettre aux fromagers d'en tirer un parti avantageux.

GÉOLOGIE. — *Les anciennes lignes de rivage du Sahel d'Alger.*

Note de M. le Général DE LAMOTHE.

J'ai observé récemment dans le Sahel plusieurs faits qui complètent ceux exposés dans une précédente Note (1).

1° La surface ondulée des dépôts marins littoraux, représentés principalement par des poudingues, est, sur certains points, recouverte par de puissants amas de matériaux d'origine subaérienne (alluviale ou éolienne); ces amas forment de vastes plateaux nivelés, inclinés vers la mer, et limités de ce côté par des talus rapides ou des falaises. Ce sont les débris d'anciennes plaines côtières (*Ancient coastal plains des géologues américains*). Une plaine donnée est, au moins en partie, contemporaine du niveau de la mer qui a succédé au niveau dont elle recouvre les dépôts marins.

Près de Zéralda, quatre plaines côtières sont superposées les unes au-dessus des autres, comme les gradins d'un escalier de géants : le bord du talus de la principale d'entre elles (plaine côtière de la Trappe) se maintient sensiblement horizontal pendant plusieurs kilomètres.

Les anciennes plaines côtières ne nous renseignent pas toujours sur l'altitude des anciens rivages; mais elles sont une preuve de leur existence et de leur abaissement par étapes successives, interrompues par des périodes de stabilité relative et, dans quelques cas, par des mouvements positifs. Elles permettent de suivre et d'identifier le long de la côte les poudingues d'une même nappe, malgré les différences d'altitude des affleurements et leur discontinuité. Enfin, le nivellement de la surface de quelques-unes d'entre elles, sur de grandes étendues, exclut la possibilité d'un gonflement ultérieur des dépôts littoraux qu'elles recouvrent et conduit, par suite, à rejeter l'hypothèse de mouvements lents de l'écorce terrestre pour expliquer la disposition ondulée des affleurements de ces dépôts.

Il existe d'anciennes plaines côtières non seulement dans le Sahel d'Alger, mais encore sur un grand nombre de points des côtes algériennes et tunisiennes. Je citerai notamment les environs de Djidjeli, d'Hammamet et de Sousse.

2° La plaine côtière qui a succédé au niveau de 17^m est une des mieux conservées de l'Algérie et la plus fréquente. Je l'ai observée à Oran, Arzeu, Mostaganem, Cherchell, Bérard, Port-Gueydon, etc.

A Bérard, j'ai trouvé des silex taillés qui sont, par suite, contemporains d'un Éléphant du groupe *Antiquus*, *El. iolensis* Pomel.

(1) *Comptes rendus*, 26 décembre 1904.

3° Dans cette même localité, les poudingues marins du niveau de 17^m reposent sur d'anciennes dunes fortement cimentées, dont les strates très minces plongent à 45° vers l'est; ils sont, d'autre part, recouverts par les sédiments de la plaine côtière qui correspondent, comme je l'ai montré, à une époque où le niveau de base était descendu au-dessous du niveau actuel.

On a donc ici une nouvelle preuve que les mouvements *négatifs* qui ont abaissé successivement la ligne de rivage à la cote 17, puis à la cote actuelle, ont été interrompus par des mouvements *positifs*, en d'autres termes, que *le niveau de base a subi, pendant cette période, des oscillations alternativement positives et négatives*. Après le niveau de 30^m, il y a eu d'abord un mouvement négatif qui a amené le niveau de base au-dessous de la cote 17, puis un mouvement positif qui l'a relevé à cette cote; un autre mouvement négatif l'a abaissé au-dessous du niveau actuel, et un deuxième mouvement positif l'y a ramené.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la gladkaïte, nouvelle roche filonienne dans la dunite.*

Note de MM. L. DUPARC et F. PEARCE, présentée par M. A. Lacroix.

En explorant le bassin supérieur de la rivière Wagran (Oural du Nord), nous avons trouvé un nouveau gisement de dunite massive, qui perce en boutonnière au milieu des gabbros ouralitisés, qui affleurent sur de grandes étendues dans cette région. Cette dunite forme une assez longue crête rougeâtre, appelée *Gladkaïa-Sopka*, qui est orientée à peu près Nord-Sud, et sépare les deux sources de la rivière Travianka, affluent gauche de Wagran. L'affleurement de dunite est en partie circonscrit par une mince zone de pyroxénites à olivine passant latéralement à des variétés feldspathiques (tilaïtes), qui sépare la dunite des gabbros ouralitisés. La dunite elle-même est absolument banale; au microscope, elle paraît exclusivement formée de grains idiomorphes d'olivine, réunis à quelques rares octaèdres de fer chrome, elle présente toujours un commencement de serpentinisation.

Dans la partie Sud de Gladkaïa-Sopka, et perçant nettement la dunite qui l'entourne de toutes parts, on trouve un gros filon d'une roche grisâtre, à grain fin, paraissant à l'œil nu feldspathique et micacée, et présentant absolument l'aspect de certains types filoniens trouvés antérieurement par nous dans la dunite massive de l'éperon du Koswinsky.

Au microscope, les éléments constitutifs de cette roche sont : la magné-

tite, l'apatite, le mica noir, le mica blanc, la hornblende, l'épidote, les plagioclases et le quartz.

La magnétite est très rare, elle se présente en petits grains de forme plus ou moins octaédrique, dispersés entre les autres éléments.

L'apatite est rare également et forme quelques petites aiguilles à allongement négatif. Elle se rencontre à l'état libre dans les feldspaths ou en inclusions dans la hornblende.

La *biotite* est quantitativement inférieure à l'amphibole. Elle se rencontre en petites lamelles aplaties parallèlement à $p(001)$, sans contours géométriques. Elle est uniaxe négative, la biréfringence $n_g - n_p = 0,04$, le polychroïsme très intense est comme suit : $n_g =$ brun rouge très foncé, $n_p =$ jaunâtre pâle.

Le mica *blanc* est très constant et se présente en lamelles incolores qui sont généralement cantonnées à l'intérieur des feldspaths ou de l'épidote. Les lamelles, parfois assez grandes, s'éteignent parallèlement au clivage $p(001)$ et sont biaxes, négatives, avec $2V$ assez grand.

La *hornblende*, qui forme l'élément ferro-magnésien le plus important, est un peu spéciale. Les cristaux informes sont allongés suivant la zone du prisme, assez rarement maclés selon $h^1(100)$, et souvent accolés par leurs faces $m(110)$ à $p(001)$ du mica. Sur $g^1(010)$, n_g s'éteint à 22° du clivage m , les trois biréfringences principales mesurées sur plusieurs sections par le compensateur ont été trouvées de $n_g - n_p = 0,020$, $n_g - n_m = 0,003$ et $n_m - n_p = 0,0156$. Le signe optique est négatif, l'angle $2V$ oscille autour de 47° environ, la dispersion est forte dans le sens $\rho > \nu$. Le polychroïsme très intense est comme suit : $n_g =$ vert bleuâtre très foncé, $n_m =$ vert, $n_p =$ jaunâtre très pâle.

L'*épidote* est abondante et forme des plages généralement très irrégulières, qui sont souvent à proximité de la hornblende qu'elles moultent et emprisonnent même ainsi que le mica. Elle est de couleur légèrement grisâtre, sa biréfringence $n_g - n_p = 0,0385$, la bissectrice aiguë est négative, l'angle $2V$ est grand.

Les *feldspaths* forment l'élément prédominant, ils sont très frais, maclés selon la loi de l'albite, plus rarement selon celle de Karlsbad ou de la péricline. De nombreuses déterminations ont montré qu'ils sont compris entre l'oligoclase-albite et l'andésine Ab^5An^5 .

Certains cristaux renferment un noyau kaolinisé, qui paraît avoisiner souvent le mica blanc ou l'épidote; ce noyau conserve parfois un contour géométrique qui rappelle alors les profils habituels de la face $g^1(010)$.

Le quartz est abondant et se trouve en grains intercalés entre les éléments précités. Quant à la structure, elle est panidiomorphe grenue, et absolument caractéristique. Nous proposons pour cette roche le nom de *gladkaïte*.

La composition de la gladkaïte est la suivante :

$SiO_2 = 62,20$, $Al_2O_3 = 19,63$, $Fe_2O_3 = 1,13$, $FeO = 3,93$, $CaO = 6,64$, $MgO = 1,51$, $Na_2O = 4,54$, $K_2O = 1,06$. Perte au feu $= 0,86$. Total : $100,70$.

La glaukaïte forme donc un nouveau terme de la curieuse série filonienne qui accompagne la dunite massive et dont nous avons antérieurement donné la description ⁽¹⁾.

HYDROLOGIE. — *Sur le débit probable des sources dans le bassin de la Seine pendant le second semestre de 1905.* Note de MM. F. LAUNAY et E. MAILLET, présentée par M. Maurice Levy.

La grande pénurie du débit des sources pendant les saisons chaudes (1^{er} mai-1^{er} novembre) de 1870 et de 1874 a été prévue plusieurs mois à l'avance, vers mai-juin, par Belgrand et M. G. Lemoine, d'après les faibles quantités de pluie de la saison froide antérieure (1^{er} novembre-1^{er} mai) et les bas débits précédents des sources. C'est une application remarquable de la loi de Dausse d'après laquelle, dans le bassin de la Seine, où dominent les terrains perméables, les pluies de la saison chaude, en général, profitent peu aux cours d'eau et aux sources profondes.

Depuis, un certain nombre de prévisions de même nature ont été faites, et des graphiques ont même été établis ⁽²⁾ pour permettre d'évaluer avec plus de précision l'abaissement probable du débit de certaines sources.

Dans cet ordre d'idées, la situation actuelle des sources paraît particulièrement intéressante. La saison chaude dernière a été peu pluvieuse, et la saison froide assez peu ⁽³⁾ (sauf vers l'aval du bassin). La cote de la Seine à l'échelle du pont d'Austerlitz à Paris, pendant la saison froide 1904-1905, n'a pas dépassé 2^m : c'est le maximum de saison froide le plus bas depuis 1874. Le minimum atteint par la Marne à la Chaussée pendant la saison chaude 1904 (— 0^m,88) est le plus bas depuis 1893. Enfin la source de Cérilly (Vanne) a eu le débit minimum assez faible de 98^l par seconde en décembre 1904 et, en mai 1905, le débit de 147^l, exceptionnellement bas pour cette époque.

Aussi croyons-nous pouvoir formuler la prévision suivante : pendant le deuxième semestre de 1905, le débit minimum annuel des sources profondes aura plutôt tendance à diminuer sensiblement ou à atteindre à nou-

⁽¹⁾ L. DUPARC et F. PEARCE, *Recherches géologiques et pétrographiques sur l'Oural du Nord*, vol. I (*Mémoires de la Société de Physique de Genève*, 1902).

⁽²⁾ E. MAILLET, *Comptes rendus*, mai 1902 et novembre 1903.

⁽³⁾ Moyennes géométriques des hauteurs de pluie correspondantes pour l'ensemble du bassin : 305^{mm} et 287^{mm}; moyennes de ces moyennes de 1881 à 1900 : 378^{mm} et 320^{mm}. La saison froide est comptée du 1^{er} novembre au 30 avril.

veau des chiffres assez bas dans la majeure partie du bassin de la Seine, sauf vers l'aval de Paris. Ainsi l'on peut s'attendre au tarissement de la source supérieure de la Somme (Marne) vers la fin de juin ; on peut prévoir pour la source de Cérilly (Vanne) le débit minimum de 75^l environ, et pour celle, voisine, d'Armentières (et Drains) le débit minimum de 260^l (1) environ.

Toutefois une saison chaude exceptionnellement sèche ou pluvieuse pourrait rendre ces prévisions moins exactes sur certains points.

M. N. BELL DAWSON adresse une Note *Sur les niveaux de marée et plans de référence dans le Canada oriental.*

M. VICTOR FATELAY adresse une Note *Sur un essai de démonstration du phénomène de la trempe des aciers.*

M. J. GODIN adresse un Mémoire *Sur l'emploi alimentaire des nucléines pour les armées.*

La séance est levée à 3 heures trois quarts.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 29 MAI 1905.

Observatoire national, astronomique, chronométrique et météorologique de Besançon : 16^e Bulletin chronométrique, année 1903-1904, pub. par M. A. LEBEUF. Besançon, 1905 ; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Lœwy.)

Sur les caractères de divisibilité, par E. LEBON. (Extr. de *L'Enseignement mathématique*, VII^e année, n^o 3, 15 mai 1905.) Paris, Genève ; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Le four électrique, son origine, ses transformations et ses applications, par ADOLPHE MINET ; 1^{er} fascicule. Paris, A. Hermann, 1905 ; 1 fasc. in-4°.

(1) Ce sont des chiffres très bas.

Compagnie des Chemins de fer du Midi, assemblées générales ordinaire et extraordinaire des actionnaires du 11 avril 1905, présidence de M. LEON AUGOC : Rapports du Conseil d'administration, résolutions de l'Assemblée. Paris, imp. Butner-Thierry, 1905; 1 fasc. in-4°.

Le Félibrige latin, revue mensuelle des œuvres et des faits qui intéressent les Associations de littérature méridionale, publiée sous la direction de M. RÔQUE-FERRIER; année 1897, août-septembre : *Inauguration du monument de Moquin-Tandon*, 27 avril 1896. Montpellier, 1897; 1 fasc. in-8°.

Bulletin technique pour favoriser le développement du Commerce et de l'Industrie. Directeur : H. RODIER. 1^{re} année, n° 1, 20 mai 1905. Paris; 1 fasc. in-f°.

The norwegian north polar Expedition, 1893-1896. Scientific results, edited by FRIDTJOF NANSEN; vol. VI; pub. by the Fridtjof Nansen fund for the advancement of science. Londres, Christiania, New-York, Bombay, Leipzig, 1905; 1 vol. in-4°.

Les prix Nobel en 1902. Stockholm, Imprimerie royale P.-A. Norstedt et fils. 1905; 1 vol. in-8°.

M. MATHIAS LERCH, Professeur à l'Université de Fribourg, en Suisse, adresse en hommage la collection des Mémoires qu'il a publiés dans diverses Revues sur des questions d'Arithmétique, d'Algèbre et d'Analyse: (Extr. de divers Périodiques scientifiques.) 79 fasc. de divers formats.

Nemerteans of the west and north-west coasts of America, by WESLEY R. COE, with twenty-five plates. (Bull. of the Museum of comparative Zoölogy at Harvard College; vol. XLVII.) Cambridge, Mass., 1905; 1 vol. in-8°.

The arc spectrum of scandium and its relation to celestial spectra, by Sir NORMAN LOCKYER and F.-E. BAXANDALL. (Extr. des *Proceedings of the Royal Society*, vol. LXXIV.) 1 fasc. in-8°.

On the stellar line near λ 4686, by Sir NORMAN LOCKYER and F.-E. BAXANDALL. (Extr. des *Proceed. of the Royal Society*, vol. LXXIV.) 1 fasc. in-8°.

Die jährliche und tägliche Periode der erdmagnetischen Elemente, von Dr H. FRITSCH; pub. VI. Riga, 1905; 1 fasc. in-8°.

Report of the twenty-fourth Meeting of British Association for the Advancement of Science, held at Cambridge in august 1904. Londres, John Murray, 1905; 1 vol. in-8°.

Sveriges geologiska undersökning: série A_a, n°s 119, 121, 124, 127, 128; série A_c, n°s 5, 8; série A_{1,a} n°s 1 et 2; série C, n°s 195, 196; texte et cartes. Stockholm, Institut géologique de Suède, 1904-1905; 10 fasc. in-8° et 8 feuilles in-plano.

Report of the Commissioner of Education for the year 1903; vol. I. Washington, Government printing Office, 1905; 1 vol. in-8°.

Fifty-ninth annual Report of the Director of the astronomical Observatory of Harvard College, for the year ending september 30, 1904, by EDWARD-C. PICKERING. Cambridge, Mass., 1904; 1 fasc. in-8°.

The John Crerar Library tenth annual Report for the year 1904. Chicago, 1905; 1 fasc. in-8°.

University of Cincinnati record; 1^{re} série, vol. I. n° 8, february-march : *Catalogue* 1904-1905. Cincinnati, Ohio; 1 fasc. in-12.

Memorie della R. Accademia dei Lincei; Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali; 5^e série, vol. V, fasc. 1, 2. Rome, 1904; 2 fasc. in-4°.

Reale Istituto lombardo di Scienze e Lettere : Rendiconti; 2^e série, vol. XXXVII, fasc. 7-10; vol. XXXVIII, fasc. 1-3. Milan, 1904-1905; 7 fasc. in-8°.

Bollettino dell'Istituto agrario di Scandicci, presso Firenze; 2^e série, vol. VI, années IX-XII, 1901-1904. Florence, 1905, 1 vol. in-4°.

Annales de l'Observatoire royal de Belgique, éditées aux frais de l'État; nouvelle série : *Physique du Globe*, t. I, II; *Annales astronomiques*, t. XVIII, t. IX, fasc. 1. Bruxelles, 1904; 3 vol. et 1 fasc. in-4°.

Monthly weather Review; vol. XXXII, n° 13 : *Annual summary*, 1904; vol. XXXIII, n° 1, january 1905. Washington, 1905; 2 fasc. in-4°.

Boletin de la Real Sociedad geografica; t. XLVII, 1^{er} trimestre de 1905. Madrid, 1905; 1 fasc. in-8°.

Annales de la Société géologique de Belgique; t. XXXII, 1^{re} livraison, 28 février 1905. Liège; 1 fasc. in-8°.

Records of the geological Survey of India; vol. XXXI, parts 3 and 4, 1904; vol. XXXII, parts 1 and 4, 1905. Calcutta, 1904-1905; 4 fasc. gr. in-8°.

Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales; vol. XXXVII, 1903. Sydney, 1904; 1 vol. in-8°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 5 JUIN 1905.

Œuvres de Charles Hermite, publiées sous les auspices de l'Académie des Sciences, par EMILE PICARD, Membre de l'Institut; t. I. Paris, Gauthier-Villars, 1905; 1 vol. in-8°. (Présenté en hommage par M. E. Picard.)

La valeur de la Science, par H. POINCARÉ, Membre de l'Institut. Paris, Ernest Flammarion, s. d.; 1 vol. in-12. (Hommage de l'auteur.)

Cours de Botanique : Anatomie, Physiologie, Classification; Applications agricoles, industrielles, médicales; Morphologie expérimentale; Géographie botanique; Paléontologie; Historique, par MM. GASTON BONNIER, Membre de l'Institut, et LECLERC DU SABLON, à l'usage des élèves des Universités, des écoles de médecine et de pharmacie, et des écoles d'agriculture; fasc. IV (1^{re} partie), t. I (fin). Paris, Librairie générale de l'enseignement, s. d.; 1 fasc. in-8°. (Hommage des auteurs.)

Les fours électriques et leurs applications industrielles, par JEAN ESCARD; préface de HENRI MOISSAN, Membre de l'Institut. Paris, V^{re} Ch. Dunod, 1905; 1 vol. in-8°. (Présenté en hommage par M. Moissan.)

Carte générale bathymétrique des océans, dressée par ordre de S. A. S. le Prince de Monaco, d'après le Mémoire de M. le professeur THOULET, sous la direction de M. CHARLES SAUERWEIN, M. TOLLEMER et plusieurs collaborateurs; échelle de 1:1000000. S. l. n. d.; 24 feuilles et 1 feuille d'assemblage, in-plano. (Hommage de S. A. S. le Prince de Monaco.)

Voyage minier au nord-ouest canadien, par J.-M. BELL. Paris, au siège de la Société des Ingénieurs civils de France, 1905; 1 fasc. in-8°.

Gîtes aurifères du Klondike (Yukon, Canada), par J.-M. BELL. Saint-Etienne, J. Thomas et C^{ie}, 1905; 1 fasc. in-8°.

Trois mois de fonctionnement de l'Infirmerie indigène d'Aïn-Bessem, par le Dr J. POUJOL. Agha-Alger, 1904; 1 fasc. in-8°.

Prophylaxie de la syphilis dans la commune mixte d'Aïn-Bessem (Alger), par le Dr J. POUJOL. Agha-Alger, F. Montégut et A. Deguili, 1905; 1 fasc. in-8°.

Annales de l'Institut national agronomique (École supérieure d'Agriculture); 2^e série, t. IV, fasc. 1. Paris, J.-B. Baillièrè et fils, et Librairie agricole, 1905; 1 vol. in-8°.

Mémoires de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Lyon: Sciences et Lettres; 3^e série, t. VIII. Paris, J.-B. Baillièrè et fils; Lyon, Alexandre Rey, 1905; 1 vol. in-4°.

Précis analytique des travaux de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Rouen, pendant l'année 1903-1904. Rouen, imp. Léon Gy; Paris, A. Picard, 1904; 1 vol. in-8°.

ERRATA.

(Séance du 5 juin 1905.)

Note de M. N.-A. Barbieri, Les cérébrines et l'acide cérébrique pré-existent dans le tissu nerveux à l'exclusion du protagon :

Page 1551, ligne 1, *au lieu de* Liebreicht, en 1876, *lisez* Liebreicht, en 1864.

Page 1552, ligne 18, *au lieu de*

lisez

$C = 82,7,$

$C = 82,76.$

Même page, ligne 20, *au lieu de*

lisez

$C^{20}H^{34}O^2,$

$C^{20}H^{34}O.$
